

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32800

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	CFD	9267-4F		
B 2 9 C 47/00		7717-4F		
55/02		7258-4F		
B 3 2 B 27/10		7258-4F		
C 0 8 L 67/02	LPE	8933-4J		

審査請求 未請求 請求項の数15(全 24 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-255686

(22)出願日 平成3年(1991)9月6日

(31)優先権主張番号 特願平2-236657

(32)優先日 平2(1990)9月6日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 鈴木 雅彦

兵庫県尼崎市次屋3丁目6番46号

(74)代理人 弁理士 鎌田 充生

(54)【発明の名称】 ポリエステル系樹脂組成物およびヒートシール性を有するフィルム

(57)【要約】

【目的】 耐熱性が高くてもヒートシール性に優れたフィルムを得る上で有用なポリエステル系樹脂組成物、およびそれを用いたフィルムを提供する。

【構成】 ポリエステル系樹脂組成物は、(a)変性ポリブチレンテレフタレートと(b)ポリカーボネートを含む。変性ポリブチレンテレフタレートは、1,4-ブタンジオール及び/又はテレフタル酸の一部が他のジオール及び/又はジカルボン酸で置換されている。ヒートシール性を有するフィルムには、前記樹脂組成物で形成された単層フィルム；前記樹脂組成物で形成された層の一方の面に、少なくとも1つの基材層が積層された複合フィルムが含まれる。前記基材層は、耐熱性樹脂層を含んでいてもよい。

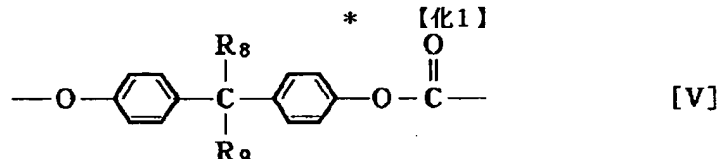
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 脂肪族ジオール、脂環族ジオールおよび芳香族ジオールから選択された少なくとも1つのジオール成分と、テレフタル酸又は少なくともテレフタル酸を含む二種以上のジカルボン酸からなるジカルボン酸成分（但し、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であるとき、ジオール成分は、脂肪族ジオール、脂環族ジオールおよび芳香族ジオール単独ではないものとする）とから誘導されたコポリエステル、および (b) ポリカーボネートを含むポリエステル系樹脂組成物。

【請求項2】 コポリエステルが、少なくとも脂肪族ジオールを含む二種以上のジオール成分と、テレフタル酸又は少なくともテレフタルを含む二種以上のジカルボン酸との共重合ポリエステルである請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項3】 コポリエステルが、脂肪族ジオールと、少なくともテレフタルを含む二種以上のジカルボン酸との共重合ポリエステルである請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物。



（式中、R<sub>8</sub> および R<sub>9</sub> は、同一又は異なって、水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を示す）で表される反復単位を有する請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項9】 コポリエステルの融点が、150～210℃の範囲にある請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項10】 (a) コポリエステル50～90重量%、および (b) ポリカーボネート50～10重量%を含有する請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項11】 請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物で形成されたヒートシール性を有するフィルム。

【請求項12】 請求項1記載のポリエステル系樹脂組成物で形成された層の一方の面に、少なくとも1つの基材層が積層されている請求項11記載のヒートシール性を有するフィルム。

【請求項13】 基材層が、少なくとも耐熱性樹脂層を含む請求項12記載のヒートシール性を有するフィルム。

【請求項14】 基材層が、耐熱性樹脂層と、オレフィン系ポリマー、ポリエステル、およびナイロン系ポリマーから選択されたポリマーとで構成されている請求項12記載のヒートシール性を有するフィルム。

【請求項15】 耐熱性樹脂層が、ポリブチレンテレフレート層である請求項13又は14記載のヒートシール性を有するフィルム。

2

\*【請求項4】 脂肪族ジオールが1, 4-ブタンジオールである請求項2又は3記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項5】 ジオール成分が、1, 4-ブタンジオールおよび2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンである請求項2記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項6】 コポリエステルが、脂肪族ジオール/他のジオール=25～95/75～5（モル比）からなるジオール成分50モル%と、テレフタル酸50モル%との共重合ポリエステルである請求項2記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項7】 コポリエステルが、脂肪族ジオール50モル%と、テレフタル酸/他のジカルボン酸=5～95/95～5（モル比）の割合からなるジカルボン酸成分50モル%との共重合ポリエステルである請求項3記載のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項8】 ポリカーボネートが、下記一般式〔V〕

〔化1〕

※【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエステル系樹脂組成物、および各種包装フィルムとして好適なヒートシール性を有するフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 各種包装材料、すなわちレトルト用パウチ、ピロー包装、チューブ等の内層材として、ヒートシール性を有するフィルムが使用されている。これらのヒートシール性を有するフィルムとして、通常、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマーなどのオレフィン系ポリマーが用いられている。しかしながら、これらのポリマーを用いると、ヒートシールなどの加熱時に生成する低分子量炭化水素に起因して、ポリオレフィン臭が発生する。

【0003】 また、ポリオレフィン臭が発生せず、しかもヒートシール性を有するフィルムとして、例えば、ナイロン12フィルムなどが知られている。しかしながら、ナイロンなどのポリアミド系樹脂組成物からなるフィルムは、レトルトなどの殺菌処理過程で加水分解により生成したモノマーおよびオリゴマーなどに起因して苦味が生じ易い。

【0004】 一方、ポリオレフィン臭および苦味の少ない樹脂として、ポリエチレンテレフタレートフィルムも知られている。しかしながら、ポリエチレンテレフタレー

3

トフィルムは結晶化を促進するため延伸しないと、70℃程度の温度で軟化する。従って、ポリエチレンテレフタレートフィルムは、通常、延伸されているものの、延伸されたフィルムにおいてはヒートシール性が殆ど発現しない。ポリエチレンテレフタレートを構成するテレフタル酸の一部をイソフタル酸で置換したコポリエステル、エチレングリコールの一部を1,4-シクロヘキサジメタノールで置換したコポリエステルなども知られている。しかしながら、これらの樹脂は、ヒートシール性が劣るか、またはレトルトなど殺菌処理過程での耐熱性が劣る。このように、一般に、耐熱性の高いポリマーフィルムは、ヒートシール性が劣り、高い耐熱性とヒートシール性とを両立できない。例えば、延伸することなく、高い耐熱性を示すポリマーとして、ポリブチレンテレフタレートも知られているものの、このポリマーからなるフィルムはヒートシール性がない。

【0005】従って、本発明の目的は、ポリエステルであるにも拘らず、高い耐熱性及びヒートシール性を示すフィルムを得る上で有用なポリエステル系樹脂組成物を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、ヒートシールや加熱処理に供しても無味無臭で、ヒートシール性及び耐熱性に優れたフィルムを提供することにある。

【0007】本発明のさらに他の目的は、延伸処理が施されていないとしても、機械的強度、耐熱性及びヒートシール性に優れたフィルムを提供することにある。

【0008】

【発明の構成】本発明者は、上記目的を達成するため、ポリエステル系樹脂組成物について鋭意検討の結果、変性ポリアルキレンテレフタレートとポリカーボネートとを含む樹脂組成物を用いて作製したフィルムが、ヒートシール性及び耐熱性に優れていることを見だし、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、(a) 脂肪族ジオール、脂環族ジオールおよび芳香族ジオールから選択された少なくとも1つのジオール成分と、テレフタル酸又は少なくともテレフタル酸を含む二種以上のジカルボン酸からなるジカルボン酸成分とから誘導されたコポリエステル、および(b) ポリカーボネートを含むポリエステル系樹脂組成物を提供する。

【0010】なお、ジカルボン酸成分がテレフタル酸であるとき、ジオール成分は、脂肪族ジオール、脂環族ジオールおよび芳香族ジオール単独ではないものとする。

【0011】また、本発明は、ヒートシール性を有するフィルムとして、前記ポリエステル系樹脂組成物で形成されたフィルム；前記ポリエステル系樹脂組成物で形成された層の一方の面に、少なくとも1つの基材層が積層されているフィルム；前記基材層が、少なくとも耐熱性樹脂を含むフィルムを提供する。

【0012】なお、本明細書において、「芳香族ジオー

4

ル」とは、芳香環にヒドロキシ基が直接結合している化合物のみならず、芳香環に、アルキレン基やアルキレンジオキシ基などを介して、間接的にヒドロキシ基が結合した化合物をも含む意味に用いる。

【0013】また、特に断りがない限り、「テレフタル酸」「ジカルボン酸」および「ジカルボン酸成分」とは、例えば、低級アルキルエステル、酸無水物、酸ハロゲン化合物などのように、エステル化反応に慣用されているカルボン酸の誘導体をも含む意味に用いる。

【0014】「フィルム」とは、当業者においてシートと称されることのある実質的に平な全ての構造物をも含む意味に用いる。

【0015】「融点」とは、熱示差走査熱量計(DSC)を用い、JIS K 7121に規定する測定法に従って、 $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定したときの融解ピーク温度( $T_{\text{pm}}$ )を意味する。

【0016】前記コポリエステル(a)を構成するジオール成分としては、慣用の脂肪族、脂環族、および芳香族ジオールが用いられる。

【0017】脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ポリメチレングリコールなどが挙げられる。

【0018】脂環族ジオールとしては、例えば、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシシクロヘキシル)プロパンや、水素化ビスフェノールAと、エチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドとの付加物などが挙げられる。

【0019】芳香族ジオールとしては、例えば、レゾルシノール、ナフタレンジオール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAと、エチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドとの付加物、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシトリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシアロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシジプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシトリプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシポリプロポキシフェニル)プロパンなどが例示される。

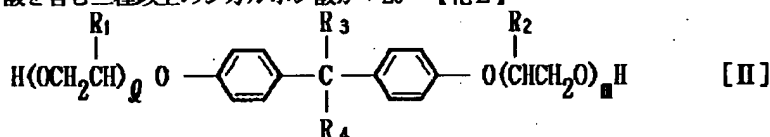
【0020】前記ジオール成分は、同種又は異種のジオールを単独又は二種以上混合して使用できる。

5

【0021】ジカルボン酸成分は、テレフタル酸；少なくともテレフタル酸を含む二種以上のジカルボン酸で構成される。好ましいテレフタル酸の誘導体には、テレフタル酸メチルエステルが含まれる。

【0022】前記テレフタル酸と併用可能なジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、3-スルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸などが例示される。これらの他のジカルボン酸は、一種又は二種以上混合して使用できる。

【0023】前記ジオール成分およびジカルボン酸成分の少なくとも一方の成分は、変性ポリエステルを形成するため、二種以上のジオール及び／又はジカルボン酸で構成されている。すなわち、(1) ジオール成分が単一のジオールである場合には、ジカルボン酸成分として、少なくともテレフタル酸を含む二種以上のジカルボン酸が\*20



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は同一又は異なって、水素原子またはメチル基を示し、l 及び m は正の整数を示す) 前記一般式 [I] で表される芳香族ジオールにおいて、l 及び m は 1~10、好ましくは 1~5 の整数である。一般式 [I] で表される芳香族ジオールにおいて、特に 2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシジエトキシフェニル)プロパンが好ましい。

【0026】構成モノマーとして 1, 4-ブタンジオールを含まないコポリエステルは、フィルム製膜時の結晶化度が小さく、耐熱性が低下し易い。

【0027】前記(1)(2)の態様において、テレフタル酸の一部と置換可能なジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸が好ましい。

【0028】コポリエステルは、ジオール成分とジカルボン酸成分とを実質的に当量使用し、エステル化反応に供することにより得られる。前記(1)(2)の態様において、ジオール成分を構成する複数のジオールのモル比、ジカルボン酸成分を構成する複数のジカルボン酸のモル比は、ジオール、ジカルボン酸の種類、所望するヒートシール温度などに応じて選択できる。

【0029】前記(1)の態様において、好ましいコポリエステルは、脂肪族ジオール 50 モル%と、テレフタル酸／他のジカルボン酸 = 5~95 / 95~5 (モル比)、好ましくは 10~75 / 90~25 (モル比)、※50

6

\*使用される。この場合、ジオール成分は、脂肪族ジオールであるのが好ましい。一方、(2) ジオール成分が二種以上のジオールである場合には、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸単独、または少なくともテレフタル酸を含む二種以上のジカルボン酸が使用される。この場合、ジオール成分は、少なくとも脂肪族ジオールを含むのが好ましい。

【0024】前記(1)(2)の態様において、脂肪族ジオールの中で特に好ましいジオール成分は、レトルトなどの殺菌処理過程での耐熱性の点から、1, 4-ブタンジオール単独、または少なくとも 1, 4-ブタンジオールを必須成分として含有する二種以上のジオールである。

1, 4-ブタンジオールの一部と置換可能なジオールとしては、例えば、(a) 少なくともジエチレングリコールを含む脂肪族ジオール、特に(a1)ジエチレングリコール、(a2)エチレングリコールおよびジエチレングリコール、(b) 下記一般式 [II] で表される芳香族ジオールが好ましい。

【0025】

【化2】

※さらに好ましくは 20~50 / 80~50 (モル比) の割合からなるジカルボン酸成分 50 モル%との共重合ポリエステルである。より具体的には、コポリエステルが、1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸／イソフタル酸との共重合ポリエステルである場合、テレフタル酸／イソフタル酸 = 15~90 / 85~10 (モル比)、特に 20~50 / 80~50 (モル比) 程度であるのが好ましい。

【0030】また、前記(2)の態様において、好ましいコポリエステルは、脂肪族ジオール／他のジオール = 25~95 / 75~5 (モル比)、好ましくは 50~90 / 50~10 (モル比)、さらに好ましくは 70~90 / 30~10 (モル比) からなるジオール成分 50 モル%と、テレフタル酸 50 モル%との共重合ポリエステルである。より具体的には、コポリエステルが、テレフタル酸と、1, 4-ブタンジオール及び 2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンとの共重合ポリエステルである場合、1, 4-ブタンジオール / 2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン = 60~95 / 40~5 (モル比)、特に 70~90 / 30~10 (モル比) 程度であるのが好ましい。

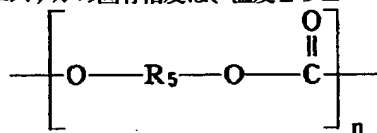
【0031】ヒートシール性に関して、コポリエステルの融点も重要である。すなわち、ヒートシール温度とヒートシール強度との関係において、ヒートシール強度が発現する温度は、主にコポリエステルの融点に大きく依

7

存する。コポリエステルの融点は、150～210℃の範囲であるのが好ましい。コポリエステルの融点が150℃未満である場合には、レトルトなどの加熱殺菌処理過程でフィルム同士がブロッキングし易く、210℃を越える場合には、通常の条件でのヒートシールが困難となり、製袋速度が低下する。前記のような融点を有するコポリエステルを含む樹脂組成物で形成されたフィルムは、一般的な製袋装置などによりヒートシールが可能である。

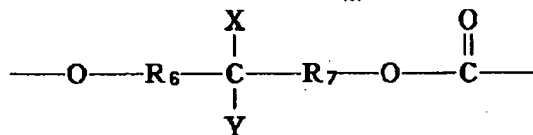
【0032】コポリエステルは、成形性や機械的強度などを損なわない範囲内で適宜の分子量を有していればよい。コポリエステルの重量平均分子量は、通常、5000～1000000、好ましくは、10000～500000程度である。

【0033】コポリエステルの固有粘度は、温度25±\*



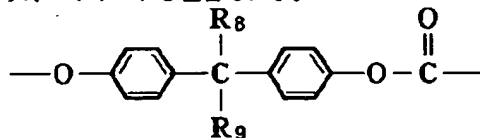
(式中、R<sub>5</sub> は、二価の有機基を示し、nは10以上の整数を示す) R<sub>5</sub> がアルキレン基である場合には脂肪族ポリカーボネート、R<sub>5</sub> が芳香環を含む脂肪族基である場合には芳香族-脂肪族ポリカーボネート、R<sub>5</sub> がアリーレン基である場合には芳香族ポリカーボネートとなる。

※



[IV]

(式中、R<sub>6</sub> 及びR<sub>7</sub> は、ハロゲン原子、アルキル基で置換されていてもよいフェニレン基又はシクロアルキレン基を示す。XおよびYは、同一又は異なって水素原子、炭素数12以下の脂肪族炭化水素基を示し、R<sub>6</sub> およびR<sub>7</sub> に隣接する炭素原子とともにシクロアルカン基を形成してもよい。但し、R<sub>6</sub> およびR<sub>7</sub>、X、Yにおける脂肪族炭化水素基は不飽和結合を含まない) ポリカーボネートには、直鎖状に限らず、前記の反復単位が主鎖から分岐した分岐ポリカーボネートも包含される。★40



[V]

(式中、R<sub>8</sub> およびR<sub>9</sub> は、同一又は異なって、水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基を示す)

☆

8

\*1℃で溶媒o-クロロフェノールを用いたとき、少なくとも約0.5dl/g以上、好ましくは0.5～2.5dl/g程度である。

【0034】前記コポリエステルの製造方法は、特に限定されず、慣用の方法、例えば、エステル交換法、直接エステル化法に従って行なうことができる。

【0035】これらのいずれの方法においても、必要に応じて、重合反応の後、固相重合法を利用して分子量を増大させてもよい。特に、製膜時の必要な粘性を確保するため固相重合法を用いるのが好ましい。

【0036】ポリカーボネートは下記一般式【III】で表される反復単位を含む。

【0037】

【化3】

[III]

※【0038】本発明の樹脂組成物は、前記ポリカーボネートのうち、下記一般式【IV】で表される反復単位を有するポリカーボネートを含むのが好ましい。

【0039】

【化4】

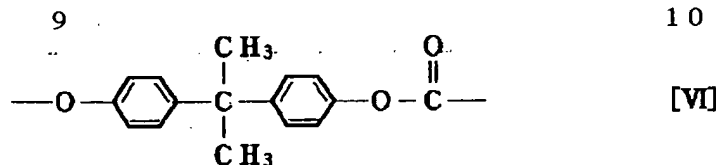
★【0040】好適なポリカーボネートは、下記一般式【V】で表される反復単位を有するビスフェノール型ポリカーボネート、特に下記式【VI】で表される反復単位を有する、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを出発原料とするビスフェノールA型ポリカーボネートである。

【0041】

【化5】

☆【0042】

【化6】



一般式 [V] で表される反復単位における低級アルキル基としては、炭素数1~4程度のアルキル基が挙げられる。シクロアルキル基には、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などが含まれる。アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれる。

【0043】ポリカーボネートの末端基は、OH基であってもよく、メチル基などの置換基で封止されていてもよい。

【0044】ポリカーボネートの固有粘度は、温度20±1℃で塩化メチレンを用いたとき、0.3~1.0 dl/g程度、特に0.5~0.7 dl/g程度であるのが好ましい。

【0045】ポリカーボネートの分子量は、コポリエステルの分子量に応じて選択できる。すなわち、同一温度におけるコポリエステルとポリカーボネートとの溶融粘度が大きく異なる場合には、均一な溶融混合物が得られず、分散不良となる場合がある。従って、コポリエステルとポリカーボネートの溶融粘度を一致または近似させるように、ポリカーボネートの分子量を選択するのが好ましい。

【0046】なお、前記コポリエステルとポリカーボネートとを一旦溶融混合し、均一な組成のマスタバッチを作製して押出し成形に付す場合には、同一温度における両者の溶融粘度（メルトフローレート）の差異が、ポリカーボネート/コポリエステル=1/75程度であっても均一なフィルムが得られる。

【0047】前記ポリカーボネートの製造方法は、特に制限されず、従来慣用の方法、例えば、ホスゲン法（溶剤法）、エステル交換法（溶融法）が採用できる。

【0048】本発明において、コポリエステル（a）にポリカーボネート（b）を添加する第1の目的は、ヒートシール温度に対するヒートシール強度の依存性を緩和することにある。より具体的には、ヒートシール強度の発現がヒートシール温度に強く依存する変性コポリエステル、例えば、テレフタル酸の一部をイソフタル酸で置換した変性ポリブチレンテレフタレート（例にとって説明すると次の通りである。

【0049】このコポリエステル単独では、高い温度でしかヒートシール強度が発現せず、ヒートシール可能な温度未満では、ヒートシール強度を殆ど示さない。このように、ヒートシール温度に対するヒートシール強度の依存性が強く、しかもヒートシール可能な温度幅が狭いので、実際のヒートシール作業において、シール不良が生じ易い。

【0050】一方、ポリカーボネートを含有する場合に\*

\*は、コポリエステルのヒートシール強度が発現する温度以下でヒートシールを行っても、ヒートシール強度が発現する。従って、ヒートシール温度を低温側にシフトさせることも可能であり、かつ広い温度範囲で高いヒートシール強度を発現させることができる。このことは、コポリエステルにポリカーボネートを添加することにより、コポリエステルの結晶化度、及び結晶化速度が低下するためと推測される。

【0051】コポリエステルにポリカーボネートを添加する第2の目的は、ヒートシール部の白化を防止することにある。より具体的には、ヒートシール部の白化が顕著に現れるポリブチレンテレフタレートおよび前記変性コポリエステルを例にとって説明すると、次の通りである。

【0052】一般にポリブチレンテレフタレートは結晶化し易いだけでなく、結晶化速度および結晶化度が大きい。また、前記変性コポリエステルは、共重合により変性しているため、ポリブチレンテレフタレートよりも、結晶化速度、結晶化度が小さいものの、未だ大きい。従って、コポリエステルを単独で用いた場合、ヒートシール後の徐冷過程で結晶化が過度に進行してヒートシール部が白化するという現象が生じる。そして、この白化現象により、製袋された商品の商品価値が低下する。

【0053】一方、前記変性コポリエステルにポリカーボネートを添加すると、ヒートシール部が白化しない。前記一般式 [V]、特に式 [VI] で表される反復単位を含むビスフェノール型ポリカーボネートは上記の効果が顕著である。このことは、ポリカーボネートを前記変性コポリエステルに添加すると、前記のように、結晶化速度も遅く、かつ結晶化度も小さくなるためと推測される。

【0054】コポリエステルとポリカーボネートとの割合は、コポリエステル及びポリカーボネートの種類に応じて、前記特性を損わない範囲で選択でき、例えば、コポリエステル/ポリカーボネート=50~90/50~10（重量%）、好ましくは70~90/40~10（重量%）程度である。ポリカーボネートの含有量が50重量%を越えると、ポリカーボネートの種類によっては、ヒートシール性および機械的強度が低下する場合があり、10重量%未満である場合には、ヒートシール部で白化が生じ易い。

【0055】本発明の樹脂組成物は、前記特性やヒートシール性を損わない範囲内で種々の添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、可塑剤、帯電防止剤、粘着性付

## 11

与剤、充填剤、ワックス、滑剤、染料料などが例示される。これらの添加剤は一種又は二種以上使用できる。製膜時の機械適性の点から、滑剤、熱安定剤を添加するのが好ましい。滑剤としては、平均粒径 $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度のシリカ微粉末が特に好ましい。シリカ微粉末の含有量は、例えば、 $0.1\sim 0.5$ 重量%程度である。

【0056】本発明の樹脂組成物は、通常の成形材料、繊維強化複合材料としても使用できるが、フィルム形成材料として好適である。

【0057】本発明のヒートシール性を有するフィルムは、(i)前記ポリエステル系樹脂組成物で形成された単層フィルム、(ii)前記ポリエステル系樹脂組成物で形成された層の一方の面に、少なくとも1つの基材層が積層されている複合フィルムとに大別される。この複合フィルムの積層形態は、前記ポリエステル系樹脂組成物で形成された層が、少なくとも一方の面に位置する限り特に制限されない。

【0058】後者の複合フィルムにおいて、基材層には、紙；アルミニウム薄膜などの金属薄膜；ポリマー層などが含まれる。ポリマー層を構成するポリマーとしては、例えば、ポリエチレン、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1などのオレフィン系ポリマー；エチレン-ビニルアルコール共重合体；ポリ塩化ビニル；塩化ビニリデン-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体などの塩化ビニリデン系ポリマー；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ハインパクトポリスチレンなどのスチレン系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ナイロン又はポリアミド；ポリアクリロニトリル；ポリカーボネート；ポリイミド；セロハンなどが挙げられる。これらのポリマーのうち、オレフィン系ポリマー（特にポリプロピレン）、ポリエステル及びナイロンが好ましい。

【0059】前記金属薄膜は、蒸着などの被膜形成手段やラミネートなどにより形成されていてもよく、ポリマー層は、コーティングやラミネートにより形成されていてもよい。前記ポリマー層には、さらに、前記塩化ビニリデン系ポリマーがコーティングされていてもよく、蒸着などの手段により金属薄膜が形成されていてもよい。また、ポリマー層は、未延伸であってもよく、一軸又は二軸延伸処理されていてもよい。さらに、ポリマー層は、同種又は異種のポリマーによる複数の層で構成されていてもよい。

【0060】前記複合フィルム(ii)において、基材層は、耐熱性、機械的強度、ガスバリア性などをさらに高めるため、少なくとも耐熱性樹脂層を含んでいるのが好

## 12

ましい。耐熱性樹脂としては、例えば、ナイロン-6、ナイロン-66等のナイロンや、芳香族ポリアミド等のポリアミド；ポリアセタール；ポリカーボネート；ポリフェニレンオキシド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートやポリエステル型液晶性高分子等のポリエステル；ポリフェニレンスルフィド；ポリサルホン；ポリアリレート；ポリエーテルサルホン；ポリエーテルエーテルケトン；ポリアミドイミド；ポリエーテルイミド；芳香族ポリイミドなどが例示される。これらの耐熱性樹脂は少なくとも一種使用される。

【0061】これらの耐熱性樹脂のうち、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレートなどは、共押出し成形により、前記ポリエステル系樹脂組成物からなる層と積層できる。

【0062】さらに、前記耐熱性樹脂のうち、融点が $200^{\circ}\text{C}$ 以上のポリマー、特にポリエステル、中でもポリブチレンテレフタレートが好ましい。このポリブチレンテレフタレートは、成形性や機械的強度などを損わない範囲の分子量を有していればよい。ポリブチレンテレフタレートの重量平均分子量は、通常 $5000\sim 100000$ 、好ましくは $10000\sim 500000$ 程度である。また、ポリブチレンテレフタレートの固有粘度は、温度 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ で溶媒 $\phi$ -クロロフェノールを用いたとき、少なくとも約 $0.5\text{dl/g}$ 以上、好ましくは $0.5\sim 2.5\text{dl/g}$ 程度である。

【0063】ポリブチレンテレフタレートのフィルムは、クリスタル状の光沢を呈し、外観が良好であるだけでなく、耐熱性及び機械的強度や、酸素ガス、水蒸気に対するガスバリア性、保香性及び耐油性に優れるので、前記ポリエステル系樹脂組成物で形成された層と積層して包装用フィルムとして利用すると、内容物の保護性に優れている。

【0064】耐熱性樹脂層の層厚は、適宜設定できるが、通常 $10\sim 1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $15\sim 500\mu\text{m}$ 程度である。

【0065】前記耐熱性樹脂層は、特性を損わない範囲で、前記樹脂組成物を少量含有していてもよい。すなわち、耐熱性樹脂層と前記樹脂組成物で形成された層とを共押出し成形法により積層する場合、複合フィルムの端部を回収し、再度ベレット化して、押出し成形に供する場合がある。この場合、再生したベレットを耐熱性樹脂に添加して押出し成形することができる。なお、再生したベレットの耐熱性樹脂に対する添加量は、 $30$ 重量%以下、好ましくは $20$ 重量%以下である。また、再生したベレットは、耐熱性樹脂層と、前記樹脂組成物で形成された層との間の中間層用材料として使用してもよい。

【0066】前記耐熱性樹脂層は、前記樹脂組成物で形成された層に直接積層されていてもよく、前記耐熱性樹脂以外のポリマー層を介して積層されていてもよい。各

層は、必要に応じて接着剤や接着性樹脂層を介して積層されていてもよい。

【0067】前記複合フィルム(ii)のうち、他の好ましい複合フィルムは、基材層が、耐熱性樹脂層と、ポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマー、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、およびナイロン6などのナイロン系ポリマーから選択されたポリマー層とで構成されている。この複合フィルムの積層形態は、耐熱性樹脂層を介して、ポリマー層と、前記樹脂組成物で形成された層とが積層されていてもよく、ポリマー層を介して、耐熱性樹脂層と前記樹脂組成物で形成された層とが積層されていてもよい。好ましい積層形態は前者である。また、これらの積層形態において、通常、耐熱性樹脂層により高い機械的強度を確保できるので、ポリマー層は必ずしも延伸処理されている必要はないが、機械的強度をさらに高めるため、ポリマー層は、一軸延伸、好ましくは二軸延伸されているのが好ましい。

【0068】前記基材層は、フィルムの用途に応じて適宜の厚みに形成でき、例えば $5\mu\text{m}$ ~ $2\text{mm}$ 、好ましくは $15\mu\text{m}$ ~ $1\text{mm}$ 程度である。

【0069】前記基材層は、ポリマーや前記例示の添加剤を含有していてもよい。ポリマーとしては、例えば、オレフィン系ポリマー；アクリル系ポリマー；スチレン系ポリマー；ポリエステル；ポリアセタール；ポリ酢酸ビニル；ポリ塩化ビニル；塩化ビニリデン系ポリマー；塩素化ポリオレフィン；セルロース系ポリマー；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等が例示される。これらのポリマーは一種又は二種以上混合して用いられる。これらのポリマーは、耐熱性などを損わない範囲で使用される。特にオレフィン系ポリマーの種類によっては、種類の異なるポリマーに多量に含有させると、耐熱性、透明性などが損われる場合がある。

【0070】本発明のヒートシール性を有する単層フィルムは、慣用の方法、例えば、押し出し成形機を用いる通常のTダイ法、インフレーション法などの押し出し成形法により製造できる。また、複合フィルムは、慣用の方法、例えば、共押し出し成形機によりラミネートする共押し出し成形法；基材層を構成する基材フィルムなどに、溶融した樹脂組成物を押し出してラミネート層を形成する押し出しラミネート法；接着剤層を介して、基材フィルムとヒートシール層とをラミネートするドライラミネート法などにより製造できる。共押し出し成形法によると、複合フィルムの生産性が高い。

【0071】複数のポリマーを用いて複合フィルムを製造する共押し出し成形法においては、種々の方法が採用できる。例えば、単一の流路を有するダイの上流側で、各樹脂層を合流させるフィードブロック方式；ダイ内に異なる複数の流路を設け、ダイ内で吐出前に合流させて吐出させるマルチマニホールドダイ方式；マルチマニホールドダイ方式において、流路の形状を変化させることが

できるベインダイ方式；ダイの吐出部に複数のリップを設けたマルチスロット方式などが挙げられる。基材層と、前記樹脂組成物により形成されたヒートシール層との層間接着強度は、基材層とヒートシール層とが溶融状態で接触する時間が長い程大きい。従って、フィードブロック方式により複合フィルムを製造するのが好ましい。なお、マルチマニホールドダイ方式、マルチスロット方式などの他の方式で複合フィルムを製造する場合、基材層とヒートシール層との間には、層間接着層を設けるのが好ましい。

【0072】なお、前記フィルム成形に供される前記樹脂組成物の調製方法は、特に限定されず、慣用の方法、例えば、一般にドライブレンド法と称される方法、マスターバッチ法と称される方法が採用できる。ドライブレンド法は、コポリエステル(a)とポリカーボネート(b)とのペレット状を混合する方法である。得られた混合物は、そのままフィルム成形工程に供される。一方、マスターバッチ法は、コポリエステル(a)とポリカーボネート(b)とのペレットを予め溶融混合し、均一な組成のペレットを作製する方法である。

【0073】原料樹脂組成物はマスターバッチ法により調製するのが好ましい。すなわち、本発明者の知見によると、前記マスターバッチ法により原料樹脂組成物を調製し、 $^{13}\text{C}$ -NMR及び $^1\text{H}$ -NMRにより分析すると、約40~60%のポリカーボネート(b)でエステル交換反応が生じているようである。このことから、ポリカーボネート(b)はコポリエステル(a)とブロックコポリマーを形成しているものと推定される。また、前記のように、コポリエステル本来のヒートシール温度以下でヒートシール強度が発現するのは、このエステル交換反応が寄与しているものと推定される。

【0074】なお、溶融混練効果が十分に期待される押出機を使用する場合には、ドライブレンド法を利用してもよい。このような押出機としては、例えば、2軸押出機、2台以上の複数台の押出機を連結したダンデム型押出機などが例示される。また、単軸押出機であっても、 $L/D$ （押出機のパレルの長さ $L$ と口径 $D$ の比）が大きな押出機であれば前記溶融混練効果が得られる。この場合、使用するスクリュウの先端部にはマドックを設けるのが好ましい。

【0075】本発明のフィルムは、無延伸状態でも大きな機械的強度を示すので、延伸処理は必ずしも必要ではないが、必要に応じて、フィルム全体を一軸又は二軸延伸処理してもよい。

【0076】本発明のフィルムの表面には、コロナ放電処理、高周波処理、火炎処理、クロム酸処理、溶剤処理などによる表面処理が施されてもよい。特に、コロナ放電処理は、本発明のヒートシール性を有するフィルムと基材フィルムとのドライラミネート強度を向上させるのが好ましい。



【0077】さらに、フィルムの表面には、ガスバリア層、帯電防止層、滑性層などの用途に応じた被膜層が形成されていてもよい。

【0078】なお、ヒートシール温度は、コポリエステル(a)の融点とポリカーボネート(b)の含有量に応じて適宜設定できるが、通常、120℃以上、好ましくは130~220℃程度である。ヒートシール温度が220℃を越えると、基材層が延伸されている複合フィルムにおいて、基材層が熱収縮する場合がある。

【0079】本発明のフィルムは、広い用途、例えば、10 レトルト食品などの個装、内装、外装用包装用フィルムなどの各種のフィルムとして使用できる。

【0080】

【発明の効果】本発明のポリエステル系樹脂組成物は、ポリエステルであるにも拘らず、高い耐熱性及びヒートシール性を示すフィルムを得る上で有用である。

【0081】また、本発明のヒートシール性を有するフィルムは、無味無臭であり、ヒートシール性及び耐熱性に優れている。

【0082】さらに、ポリエステル系樹脂組成物で形成された層を含む複合フィルムは、基材層が延伸処理されていなくても、機械的強度、耐熱性及びヒートシール性に優れている。

【0083】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

【0084】実施例1

テレフタル酸/イソフタル酸=87.5/12.5(モル比)の割合からなるジカルボン酸50モル%と、1, 4-ブタンジオール50モル%とのコポリエステル80 30 重量部、およびビスフェノールA型ポリカーボネート20重量部を予め溶解混合し、均一な組成のマスターバッチを得た。このマスターバッチを、通常のTダイ押出成形機により成形し、厚み40μmの単層フィルムを得た。

【0085】実施例2

テレフタル酸/イソフタル酸=34.3/65.7(モル比)の割合からなるジカルボン酸50モル%と、1, 4-ブタンジオール50モル%とのコポリエステル80 40 重量部、およびビスフェノールA型ポリカーボネート20重量部のペレットをドライブレンドし、L/D=28の単軸の押出機により押出し、通常のTダイ押出成形機により成形し、厚み40μmの単層フィルムを得た。

【0086】実施例3

テレフタル酸/イソフタル酸=30.0/70.0(モル比)の割合からなるジカルボン酸50モル%と、1, 4-ブタンジオール50モル%とのコポリエステル80 50 重量部、およびビスフェノールA型ポリカーボネート20重量部のペレットを混合し、口径32mmの押出機と口径40mmの押出機を連結して押出し、Tダイ押出成

形機より成形し、厚み40μmの単層フィルムを得た。

【0087】実施例4

テレフタル酸/イソフタル酸=80.0/20.0(モル比)の割合からなるジカルボン酸50モル%と、1, 4-ブタンジオール50モル%とのコポリエステル80 重量部、およびビスフェノールA型ポリカーボネート20重量部を用いる以外、実施例1と同様にして、厚み40μmの単層フィルムを得た。

【0088】実施例5

テレフタル酸50モル%と、1, 4-ブタンジオール/ 2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン=90/10(モル比)の割合からなるジオール50モル%とのコポリエステル80重量部、およびビスフェノールA型ポリカーボネート20重量部を用いる以外、実施例1と同様にして、厚み40μmの単層フィルムを得た。

【0089】実施例6

実施例2のコポリエステル70重量部、およびビスフェノールA型ポリカーボネート30重量部を用いる以外、実施例1と同様にして、厚み40μmの単層フィルムを得た。

【0090】実施例7

実施例2のコポリエステル90重量部、およびビスフェノールA型ポリカーボネート10重量部を用いる以外、実施例1と同様にして、厚み40μmの単層フィルムを得た。

【0091】実施例8

実施例2のコポリエステル60重量部、およびビスフェノールA型ポリカーボネート40重量部を用いる以外、実施例1と同様にして、厚み40μmの単層フィルムを得た。

【0092】比較例1

1, 4-ブタンジオール50モル%とテレフタル酸50モル%とから得られたポリブチレンテレフタレートを予め溶解混合し、マスターバッチを得た。このマスターバッチにポリカーボネートを添加することなく、実施例1と同様にして、膜厚40μmの単層フィルムを得た。

【0093】比較例2

実施例1のコポリエステルにポリカーボネートを添加することなく、実施例1と同様にして、膜厚40μmの単層フィルムを得た。

【0094】比較例3

比較例1のポリブチレンテレフタレート80重量部、実施例1で用いたポリカーボネート20重量部を用いる以外、実施例1と同様にして、膜厚40μmの単層フィルムを得た。

【0095】比較例4

実施例5で得られたコポリエステルにポリカーボネートを添加することなく、実施例1と同様にして、膜厚40μmの単層フィルムを得た。

## 【0096】比較例5

テレフタル酸50モル%と、ジエチレングリコール/エチレングリコール=40/60(モル比)からなるジオール50モル%とのコポリエステルを得た。得られたコポリエステルの融点は177℃であった。コポリエステルを、実施例1と同様にして成形し、膜厚40 $\mu$ mの単層フィルムを得た。

## 【0097】比較例6

エチレングリコール50モル%と、テレフタル酸/イソフタル酸=55/45(モル比)の割合からなるジカルボン酸50モル%とのコポリエステルを得た。得られたコポリエステルの融点は220℃であった。コポリエステルを、実施例1と同様にして成形し、膜厚40 $\mu$ mの単層フィルムを得た。

## 【0098】比較例7

エチレングリコールジオール50モル%とテレフタル酸/イソフタル酸=32/68(モル比)の割合からなるジカルボン酸50モル%とのコポリエステルを得た。得られたコポリエステルの融点は190℃であった。コポリエステルを、実施例1と同様にして成形し、膜厚40 $\mu$ mの単層フィルムを得た。

## 【0099】比較例8

エチレングリコール/1,4-シクロヘキサジメタノール=41/59(モル比)の割合からなるジオール50モル%と、テレフタル酸50モル%とのコポリエステルを得た。得られたコポリエステルの融点は228℃であった。

【0100】コポリエステルを、実施例1と同様にして成形し、膜厚40 $\mu$ mの単層フィルムを得た。

【0101】実施例1~8、及び比較例1~8で得られた単層フィルム又は複合フィルムのヒートシール性、耐熱性、破断伸度を以下のようにして測定した。なお、融点は、コポリエステル(a)について測定した。

【0102】ヒートシール性：実施例1~8、及び比較例1~8で得られたフィルムと、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚12 $\mu$ m)とをイソシアネート系のドライラミネート剤を使用して貼り合わせ、得られた複合フィルムのうちポリエチレンテレフタレートフィルム側からヒートシールした。

【0103】ヒートシール条件は温度4水準(140℃、160℃、180℃、200℃)、圧力1kg/cm<sup>2</sup>、時間1秒である。ヒートシール強度の測定は、剥離速度300mm/分、剥離幅15mmの条件で行なった。測定点数は20点(機械方向10点、機械方向に対して直角方向10点)であり、各測定での破断までの最大値をヒートシール強度とし、この平均値を算出した。測定条件はJIS Z1707に準拠した。

【0104】耐熱性：熱風乾燥機内に試料フィルムを入れ、温度120℃、時間30分の条件で熱処理し、熱処理前後でのヘイズ値の変化をJIS 7105に準拠して測定するとともに、熱処理後の白化度を下記の基準で目視で判定した。

【0105】優：殆ど変化が認められない

良：僅に変化が認められるが、実用上問題がない

可：白化度が大きく実用上問題がある

不可：著しく白化し、実用上かなり問題がある

破断伸度：JIS Z1707に準拠した。但し、引張速度は100mm/分で行なった。サンプル形状はJIS Z1702に準拠した。

【0106】表1及び表2に、各実施例及び比較例のフィルムにおけるヒートシール層の組成を示す。また、表3及び表4に、実施例1~8、及び比較例1~8で用いたコポリエステルの融点、各フィルムのヒートシール性、耐熱性および破断伸度の測定結果を示す。

【0107】なお、表1及び表2中、BDは1,4-ブタンジオール、HPPは2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、DEGはジエチレングリコール、EGはエチレングリコール、CHDMは1,4-シクロヘキサジメタノール、TFAはテレフタル酸、IFAはイソフタル酸を示す。

【0108】また、破断伸度の項において、MDは機械方向の強度、TDは機械方向に対して直角方向の強度を示す。

【0109】さらに、実施例1と比較例2におけるヒートシール強度のヒートシール温度依存性の相関図を図に示す。

【0110】

【表1】

	コポリエステル				ポリカーボネートの含有量 (重量%)
	ジオール成分		ジカルボン酸成分		
	BD	HPP	TFA	IFA	
実施例1	100	—	87.5	12.5	20
実施例2	100	—	34.3	65.7	20
実施例3	100	—	30.0	70.0	20
実施例4	100	—	80.0	20.0	20
実施例5	90	10	100	—	20
実施例6	100	—	34.3	65.7	30
実施例7	100	—	34.3	65.7	10
実施例8	100	—	34.3	65.7	40
比較例1	100	—	100	—	—
比較例2	100	—	87.5	12.5	—
比較例3	100	—	100	—	20

【0111】

【表2】

	コポリエステル							ポリカーボネートの含有量 (重量%)
	ジオール成分				ジカルボン酸成分			
	BD	HPP	DEG	EG	CHDM	TFA	IFA	
比較例4	90	10	-	-	-	100	-	-
比較例5	-	-	40	60	-	100	-	-
比較例6	-	-	-	100	-	55	45	-
比較例7	-	-	-	100	-	32	68	-
比較例8	-	-	-	41	59	100	-	-

21

(12)

特開平5-32800

22

【0112】  
【表3】

10

20

30

	融 点 (℃)	ヒートシール強度 (kg/15mm)					ヒートシール部の白化度				破断伸度 (%)	
		140℃	160℃	180℃	200℃	目視判定	ヘイズ値 (%)		MD	TD		
							熱処理前	熱処理後				
実施例 1	206	0	0	0.25	1.20	優	8.4	8.2	310	280		
実施例 2	173	1.88	2.05	2.28	2.09	良	7.6	8.1	305	290		
実施例 3	180	1.18	2.14	3.17	2.25	良	6.8	7.2	290	283		
実施例 4	195	0	0.5	3.02	2.93	優	7.8	8.2	294	289		
実施例 5	200	0	0.3	1.5	2.50	優	9.2	9.8	306	292		
実施例 6	173	0.42	1.20	1.32	1.83	優	12.3	14.3	210	180		
実施例 7	173	1.56	1.65	1.95	2.07	良	6.1	10.1	270	281		
実施例 8	173	0.1	0.5	1.0	1.6	優	9.8	12.1	190	160		
比較例 1	225	0	0	0	0.05	優	5.6	5.8	560	530		
比較例 2	206	0	0	0	0.78	優	6.1	6.7	390	376		
比較例 3	225	0	0	0.05	0.21	優	13.2	14.2	420	413		

【0113】

【表4】

	融点 (°C)	ヒートシール強度 (kg/15mm)					ヒートシール部の白化度			破断伸度 (%)	
		140°C	160°C	180°C	200°C	200°C	へイズ値 (%)	熱処理前	熱処理後	目視判定	TD
比較例4	200	0	0	0.01	2.10	5.1	9.3	良	492	478	
比較例5	177	0.88	1.67	2.07	2.94	5.2	60.3	不可	40	36	
比較例6	220	0	0	0.01	0.06	4.2	62.3	不可	5	5	
比較例7	190	0	0	0.03	0.20	6.1	50.1	不可	5	5	
比較例8	228	0	0	0	0.01	4.1	20.1	不可	5	5	

表3及び4から明らかなように、実施例以外のフィルムは、ヒートシール性を有するものは耐熱性に劣り、耐熱性に優れたものはヒートシール性に劣る。また、比較例のフィルムは、全体として白化度も大きい。

#### 【0114】実施例9

実施例2と同様の樹脂組成物と、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) と、接着性樹脂層を構成する、無水マレイン酸をグラフト共重合したエチレン酢酸ビニル共重合体を、マルチマニホールドタイプのインフレーション方式を用いて、3種3層の共押出成形を行った。得られた複合フィルムの層構成は、LLDPE/接着性樹脂

層/ヒートシール層=80 $\mu$ m/10 $\mu$ m/20 $\mu$ mであり、総膜厚は100~110 $\mu$ mであった。

#### 【0115】比較例9

実施例9に対応する比較例として、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) を通常のTダイ押出機を用いて押出成形に付し、膜厚100~110 $\mu$ mの単層フィルムを得た。

【0116】実施例9で得られた多層フィルムと、比較例9で得られたLLDPE単層フィルムとを用いて、次のようにして、ラミネートチューブとして一般に好適な多層フィルムを作製した。

【0117】実施例9及び比較例9で得られたフィルムを、それぞれ、エチレン-アクリル酸エチル共重合体 (EEA) を介して、アルミニウム (A1、9 $\mu$ m) と押出しラミネーションした。

【0118】このフィルムに、薄紙 (50g/m<sup>2</sup>) を、EEAを介して押出しラミネーションした後、さらにこの外面に実施例9又は比較例9で得られたフィルムをドライラミネートした。

20 【0119】得られたフィルムの層構成は、実施例9のフィルムを用いた複合フィルムでは、(内層側) ヒートシール層/接着性樹脂層/LLDPE/EEA/A1/EEA/薄紙/ドライラミネート層/LLDPE/接着性樹脂層/ヒートシール層 (外層側) であり、比較例9のフィルムを用いた複合フィルムでは、(内層側) LLDPE/EEA/A1/EEA/薄紙/ドライラミネート層/LLDPE (外層側) である。ラミネートチューブ用多層フィルムの総膜厚は350~380 $\mu$ mであった。

30 【0120】得られた多層フィルムを100mm幅にスリットし、円筒状に丸め、端部を超音波シールした。超音波シールは、500W、シール時間0.5秒、圧力2kg/cm<sup>2</sup> の条件で行なった。シール部の幅は10mmである。この円筒形チューブの片方の開放端に口金を付け、さらに他方の開放端を、前記と同様にして超音波シールし、長さ200mmのラミネートチューブを得た。

【0121】このラミネートチューブの中に、1-メントール300mlを封入し、40℃、90%RHの環境下に500時間放置した。その後、内層側のEEA/A1間に剥離端を作り、ラミネート (押出ラミネート) 強度を測定した。結果を表5に示す。

#### 【0122】

【表5】

表 5

	内容物	ラミネート強度 (Kg/15mm)
実施例9	1-メントール	1.15
比較例9	1-メントール	0.06
実施例12	p-ジクロロベンゼン	1.20
比較例13	p-ジクロロベンゼン	0.30
実施例17	1-メントール	1.10
比較例21	1-メントール	0.06

## 実施例10

実施例2と同様の樹脂組成物と、ナイロン6 (Ny-6) と、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物 (EVOH) と、接着性樹脂層としての、無水マレイン酸をグラフト共重合したエチレン-酢酸ビニル共重合体とを共押出成形した。得られた複合フィルムの層構成は、Ny-6/EVOH/接着性樹脂層/ヒートシール層=60 $\mu$ m/20 $\mu$ m/10 $\mu$ m/30 $\mu$ mであり、総膜厚は120 $\mu$ mであった。

## 【0123】比較例10

実施例2の樹脂組成物に代えて、酢酸ビニル含有量5モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA、熔融粘度2.3g/10分) を用いる以外、実施例10と同様に、層構成が、Ny-6/EVOH/接着性樹脂層/ヒートシール層=60 $\mu$ m/20 $\mu$ m/10 $\mu$ m/30 $\mu$ m、総膜厚が120 $\mu$ mのフィルムを作製した。

【0124】そして、実施例10および比較例10で得られたフィルムを、真空成形機 (新醍醐株式会社製) を用いて、上部ヒーター温度180℃、予備加熱時間0.5秒、圧空圧力2.5kg/cm<sup>2</sup> の条件で真空圧空成形した。金型は口径100mm、深さ10mmである。

【0125】得られた口径100mm、深さ10mmの容器に、純水50mlを入れ、蓋材を、以下のようにしてヒートシールした。実施例10の容器に対しては、蓋材として、O-Ny (15 $\mu$ m) と、実施例4と同様に作製した樹脂組成物からなるフィルム (20 $\mu$ m) とをラミネートしたフィルムを用い、ヒートシールした。また、比較例10の容器に対しては、蓋材として、O-Ny (15 $\mu$ m) と、比較例10で用いたEVAからなるフィルム (20 $\mu$ m) をラミネートしたフィルムを用い、ヒートシールした。ヒートシールは、温度160℃、圧力2kg/cm<sup>2</sup>、時間1秒の条件で行った。

【0126】純水を封入した容器を、80℃、30分の\*50

\*ボイル処理に供し、その直後に開封し、パネラー10人による官能試験を行ったところ、実施例10のフィルムを用いた容器では、全員が無臭と判定した。これに対して、比較例10のフィルムを用いた容器では、6人がオレフィン臭があると判定した。

## 【0127】実施例11

実施例2と同様の樹脂組成物と、接着性樹脂層(2) を構成する、無水マレイン酸をグラフト共重合したエチレン-酢酸ビニル共重合体と、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物 (EVOH) と、接着性樹脂層 (1) を構成する、無水マレイン酸をグラフト共重合した変性ポリプロピレンと、ポリプロピレン (PP) とを共押出成形し、容器の成形に供する厚手の複合シートを作製した。

【0128】得られた複合シートの層構成は、PP層/接着性樹脂層(1) /EVOH/接着性樹脂層(2) /ヒートシール層=500 $\mu$ m/22 $\mu$ m/110 $\mu$ m/22 $\mu$ m/350 $\mu$ mであり、総膜厚は約1mmであった。

## 【0129】比較例11

実施例2の樹脂組成物に代えて、ポリプロピレン (PP、融点174℃) を用いる以外、実施例11と同様に、層構成が、PP/接着性樹脂層(1) /EVOH/接着性樹脂層(2) /PP=350 $\mu$ m/22 $\mu$ m/110 $\mu$ m/500 $\mu$ m、総膜厚が約1mmのフィルムを作製した。

【0130】実施例11および比較例11で得られた厚手の多層シートを、ヒーター移動タイプの真空圧空プラグアシスト成形機 (センバ鉄工 (株) 製、VAS-33P、型絞り圧力10t) を用いて真空圧空プラグアシスト成形に付し、成形容器を作製した。金型の寸法は、口径90mm、底径60mm、深さ67.5mmである。成形のタイミングチャートは、ヒーターバック時間2秒、プラグ移動時間3.5秒、成形時間0.5秒であった。成形は、金型温度60℃、プラグ温度80℃、ヒ-

ター温度400℃、予備加熱時間20秒、圧空圧力2.5 kg/cm<sup>2</sup> + 真空で行なった。

【0131】得られた成形品に対して、透明性、偏肉、表面荒れ、光沢の4項目について評価した。透明性はヘイズメーターを使用して評価し、偏肉は胴部分の膜厚を\*

\*測定することにより行った。表面荒れは目視で判定し、光沢はグロスメーターを使用して評価した。結果を表6に示す。

【0132】

【表6】

表 6

	透明性 (ヘイズ)	偏肉 (μm)	表面荒れ (目視)	光沢 (60°)
実施例11	9.0	650	なし	144.0
比較例11	12.0	700	やや荒れている	120.0

表6より明らかなように、実施例11の多層シートは実用上問題なく成形性できた。

【0133】さらに無臭性の試験を行なうため、各成形品に純水250mlを封入した。蓋材としては、実施例11の多層シートを用いた成形品では、前記実施例10で作製した蓋材を、比較例11の多層シートを用いた成形品では、比較例10で作製した蓋材を使用した。

【0134】純水を封入した成形品を、温度110℃、時間20分でレトルト処理し、レトルト処理直後に開封し、パネラー10人による官能試験を行ったところ、実施例11の多層シートを用いた容器では全員が無臭と判定した。これに対して、比較例11の多層シートを用いた容器では8人がオレフィン臭があると判定した。

【0135】実施例12

実施例2と同様の樹脂組成物を、紙(100 g/m<sup>2</sup>) ※30

※上に押出してラミネーションした。層構成は、紙/ヒートシール層(30 μm)である。

【0136】比較例12

延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET、30 μm)を紙(100 g/m<sup>2</sup>)にドライラミネーションした。

【0137】比較例13

ポリエチレン(PE)を30 μmの膜厚で、紙(100 g/m<sup>2</sup>)に押出しラミネートした。

【0138】実施例12、比較例12および13で得られたフィルムを、温度160℃、時間0.5秒、圧力2 kg/cm<sup>2</sup>の条件でヒートシール試験に供した。ヒートシール強度の測定結果を表7に示す。

【0139】

【表7】

表 7

	内容物	ラミネート強度 (Kg/15mm)
実施例12	—	1.70
比較例12	—	測定不能
比較例13	—	1.90
実施例14	—	1.80
比較例16	—	測定不能
比較例17	—	1.67
実施例22	1-メントール	2.20
比較例26	1-メントール	0.60

さらに、実施例12と比較例13のフィルムを用いて、★50★内部にp-ジクロロベンゼン2gを封入した、100m



## 31

m角の四方ヒートシール袋を作製した。

【0140】得られたヒートシール袋を、40℃、90%RHの環境下に500時間放置した。その後、実施例12と比較例13のフィルムを構成する紙とヒートシールフィルム層の間に剥離開始端を形成し、ラミネート（押出ラミネート）強度を測定した。結果を前記表5に示す。

## 【0141】実施例13

実施例2の樹脂組成物に代えてポリプロピレンを、接着性樹脂(2)に代えて接着性樹脂(1)を用い、実施例11と同様にして、PP層/接着性樹脂層(1)/EVOH/接着性樹脂層(1)/PP層からなる3種5層の共押出し多層シート（総膜厚約1mm）を得た。この多層シートに、実施例3で得られた単層フィルムをドライラミネーションし、層構成が、PP層/接着性樹脂層(1)/EVOH/接着性樹脂層(1)/PP層/ヒートシール層の複合シートを得た。

## 【0142】比較例14

実施例13で用いた、層構成がPP層/接着性樹脂層(1)/EVOH/接着性樹脂層(1)/PP層の複合シートを用いた。

【0143】実施例13及び比較例14の多層シートを、実施例11および比較例11に準じて真空圧空ブラグアシスト成形した。そして、実施例13の多層シートを用いた成形品には実施例10で作製した蓋材を、比較例14の多層シートを用いた成形品には比較例10で作製した蓋材を使用して、純水を封入した成形品を、実施例10と同様にして作製した。温度80℃、時間40分でボイルする以外、実施例10と同様にして、無臭性試験を行ったところ、実施例13の多層シートを用いた容器では、10人全員が無臭と判定した。これに対して、比較例14の多層シートを用いた容器では、7人がオレフィン臭があると判定した。

## 【0144】実施例14

二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET、12μm）と、軟質アルミニウム（Al、9μm）と、実施例2で得られた単層フィルムとをドライラミネーションし、層構成が、PET/Al/ヒートシール層の複合フィルムを得た。

## 【0145】比較例15

実施例2で得られた単層フィルムに代えて、低密度ポリエチレン樹脂（LDPE）を通常のTダイ押出成形に附して得られたフィルム（40μm）を用いる以外、実施例14と同様にして、層構成がPET/Al/LDPEのフィルムを作製した。このフィルム構成体はレトルトパウチとして使用されることが多い。

【0146】実施例14と比較例15で得られたフィルムを用いて、純水を封入した袋を作製し、温度121℃、時間40分のレトルト処理に供し、レトルト処理直後に、実施例10と同様にして、無臭性試験を行ったと

## 32

ころ、実施例14のフィルムを用いた袋では、10人全員が無臭と判定した。これに対して、比較例15のフィルムを用いた袋では、6人がオレフィン臭があると判定した。

## 【0147】比較例16

実施例2で得られた単層フィルムに代えて、比較例6で得られたフィルムを用いる以外、実施例14と同様にして、層構成がPET/Al/ヒートシール層のフィルムを作製した。

【0148】実施例14と比較例16で得られたフィルムを、温度170℃、時間0.5秒、圧力2kg/cm<sup>2</sup>の条件で上面加熱式のヒートシール試験機によりヒートシールした。ヒートシール強度の結果を表7に示す。

## 【0149】比較例17

実施例2で得られた単層フィルムに代えて、比較例5で得られたフィルムを用いる以外、実施例14と同様にして、層構成がPET/Al/ヒートシール層のフィルムを得た。

【0150】実施例14と比較例17で得られたフィルムを、比較例16と同様にしてヒートシールした。ヒートシール強度の結果を表7に示す。

【0151】さらに、実施例14と比較例17の各々のフィルムを、上記と同様にしてヒートシールし、純水250mlが封入された、200mm×150mmの四方シール袋を作製し、温度121℃、時間40分の条件でレトルト処理した。

【0152】実施例14の四方シール袋はレトルト処理によっても何ら変化が認められなかったが、比較例17の四方シール袋では、レトルト処理により変形し、その変形が回復しなかった。

## 【0153】実施例15

二軸延伸ナイロン6フィルム（O-Ny、15μm）に塩化ビニリデン-アクリル酸エステル共重合体を、乾燥後の膜厚2~3μmにコーティングし、フィルム（KON）を得た。このフィルムのO-Ny面に、実施例2で得られた単層フィルムをドライラミネートし、層構成が、KON/ヒートシール層の複合フィルムを得た。

## 【0154】比較例18

実施例2で得られた単層フィルムに代えて、ヒートシール性を有するフィルム（東レ合成（株）製、トレファンNOT3931、膜厚60μm）を用いる以外、実施例15と同様にして、層構成KON/ヒートシール層のフィルムを得た。

【0155】実施例15及び比較例18のそれぞれのフィルムを、温度170℃、時間1秒、圧力1kg/cm<sup>2</sup>の条件でヒートシールして、純水200mlを封入した、150mm×250mmの四方シール袋を作成した。ヒートシール部の幅は10mmであった。得られた四方ヒートシール袋を温度110℃、時間20分のレトルト処理に供し、実施例10および比較例10と同様に

して、無臭性試験を行なったところ、実施例15のフィルムを用いた袋では、10人全員が無臭と判定した。これに対して、比較例18のフィルムを用いた袋では、6人がオレフィン臭があると判定した。

【0156】また、前記と同様にして、白米（洗ったもの）50mlに対して純水50mlを封入し、温度121℃、時間40分の条件でレトルト処理すると共に、白米を炊き、パネラー10人による無臭性の官能試験を行ったところ、実施例15のフィルムを用いた袋では、10人全員が無臭と判定した。これに対して、比較例18のフィルムを用いた袋では、8人がオレフィン臭があると判定した。

#### 【0157】実施例16

長繊維パルプ系の紙（300g/m<sup>2</sup>）の片側に低密度ポリエチレン（LDPE）を膜厚20μmに押出しラミネートし、他方の面にエチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）を膜厚20μmに押出しラミネートし、軟質アルミニウム（A1、9μm）と押出しラミネーションを行った。これに実施例2で得られた単層フィルムをドライラミネーションした。層構成は、LDPE/紙 20 /EEA/A1/ヒートシール層である。

#### 【0158】比較例19

実施例2で得られた単層フィルムに代えて、低密度ポリエチレン（LDPE）からなるフィルム（40μm）を用いる以外、実施例16と同様にして、層構成がLDP\*

表 8

\*E/紙/EEA/LDPEのフィルムを得た。

【0159】このような層構成のフィルムは紙容器として一般に用いられる。

【0160】実施例16及び比較例19で得られたフィルムを用いて、底面100×100mm、高さ150mm（屋根部を除く）のゲルトップ型紙容器を作製した。端部のヒートシール方法は、一般にヘミング方式と称されている方法で折り返し、フィルム構成体の断面が内容物に対して露出しないようにした。ヒートシール条件は、温度190℃、圧力2kg/cm<sup>2</sup>、時間1.5秒である。なお、実施例16では、ヒートシール面同士をヒートシールし、比較例19ではLDPE面同士をヒートシールした。

【0161】ゲルトップ型紙容器の中に生オレンジジュース250mlを封入した。封入時の生オレンジジュースの温度は約80℃であった。そして、前記フィルムのd-リモネンに対する吸着量を調べた。すなわち、生オレンジジュースを封入したゲルトップ型紙容器を50℃の環境下に放置し、2日、7日および28日経過した後、フィルムのうち内容物と接する層の単位質量当たりのd-リモネンの吸着量をガスクロマトグラフで測定した。結果を表8に示す。

【0162】

【表8】

	d-リモネン吸着量 (mg/g フィルム)		
	2日後	7日後	14日後
実施例16	0.59	1.14	1.31
比較例19	12.37	30.52	34.84

#### 比較例20

実施例2で得られた単層フィルムに代えて、比較例8で作製したフィルム（40μm）を用いる以外、実施例16と同様にして、層構成がLDPE/紙/EEA/ヒートシール層のフィルムを得た。

【0163】フィルムを用いて、比較例19と同様のゲルトップ型紙容器を作製し、比較例19と同様に生オレンジジュース250mlを約80℃で封入した。しかしながら、ヒートシール性が不良のため、生オレンジジュースの封入時に液漏れが生じた。

#### 【0164】実施例17

二軸延伸ポリプロピレンフィルム（OPP、20μm）と、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET、12μm）にアルミニウム（A1）を厚み500オングストロームに真空蒸着したフィルム（VM-PE※50

※T）とをドライラミネーションした。得られたドライラミネートフィルムに実施例2で得られた単層フィルムをドライラミネーションし、層構成が、OPP層/VM-PET層/ヒートシール層の複合フィルムを得た。

#### 40 【0165】比較例21

実施例2で得られた単層フィルムに代えて、エチレン-α-オレフィン共重合体（CPP）からなるヒートシールフィルム（東レ合成（株）製、トレファンT3931、60μm）を用いる以外、実施例17と同様にして、層構成が、OPP/VM-PET/CPPのフィルムを得た。

【0166】なお、このよう層構成のフィルムは、透明な高温高圧殺菌処理用袋として使用される場合が多い。

【0167】実施例17及び比較例21で得られたフィルムを、温度170℃、時間1秒、圧力1kg/cm<sup>2</sup>

35

の条件でそれぞれヒートシールし、1-メントール50mlを封入した、100×150mmの四方ヒートシール袋を作製した。

【0168】得られた四方ヒートシール袋を、実施例9および比較例9と同様に温度40℃、湿度90%RHの環境下に250時間放置し、その後、VM-PET層とヒートシール層の間で剥離開始端を形成し、ラミネート強度を測定した。結果を表5に示す。

#### 【0169】実施例18

二軸延伸ナイロン6フィルム(O-Ny、18μm)に塩化ビニリデン-アクリル酸エステル共重合体を膜厚2~3μmにコーティングし、コーティングフィルム(KON)を得た。KONの片面に低密度ポリエチレン(LDPE)を膜厚40μmに押出しコーティングし、他方の面に低密度ポリエチレン(LDPE)を100μmに押出しコーティングした。得られた積層フィルムのLDPE(100μm)面に、実施例2と同様の樹脂組成物を用いて予め作製した膜厚60μmの単層フィルムをドライラミネーションし、層構成が、LDPE(40μm)/KON/LDPE(100μm)/ヒートシール層の複合フィルムを得た。

#### 【0170】比較例22

実施例18で用いた膜厚60μmの単層フィルムに代えて、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)からなるフィルム(60μm)を用いる以外、実施例18と同様にして、層構成が、LDPE(40μm)/KON/LDPE(100μm)/EVAのフィルムを得た。

【0171】なお、このような層構成のフィルムは、透明な高温高圧殺菌処理袋として使用される場合が多い。

36

【0172】実施例18と比較例22のそれぞれのフィルムを、比較例18と同様の条件で四方ヒートシール袋を作成し、純水200mlを80℃の充填温度で充填し、封入した。袋を温度40℃、湿度90%RHの環境下に250時間放置した後、実施例10および比較例10と同様に10人のパネラーによる無臭性の試験を行ったところ、実施例18のフィルムを用いた袋では、10人全員が無臭と判定した。これに対して、比較例22のフィルムを用いた袋では、7人がオレフィン臭があると判定した。

#### 【0173】実施例19

実施例2と同様にして作製した膜厚20μmの単層フィルムを、雲流紙(20g/m<sup>2</sup>)とドライラミネーションした。層構成は、雲流紙/ヒートシール層である。

#### 【0174】比較例23

低密度ポリエチレン(LDPE)フィルム(20μm)を、雲流紙(20g/m<sup>2</sup>)とドライラミネーションした。なお、このような層構成のフィルムは、和菓子などの包装に用いられる。

【0175】実施例19および比較例23で得られたフィルムを温度160℃、時間1秒、圧力1kg/cm<sup>2</sup>でヒートシールし、50×50mm角の四方ヒートシール袋を作製した。四方ヒートシール袋の中にはレモン香料100mgを封入した。この四方ヒートシール袋を温度40℃、湿度90%RHの環境下に放置し、香りが漏れるまでの時間を測定した。結果を表9に示す。

#### 【0176】

【表9】

表 9

	内容物	香りが洩れる迄の時間 (h r)
実施例19	レモン香料	500
比較例23	レモン香料	2
実施例20	イカ塩辛	500以上
比較例24	イカ塩辛	200
実施例20	1-メントール	2500以上
比較例24	1-メントール	1100
実施例21	抹茶	1500以上
比較例25	抹茶	500
実施例23	1-メントール	600以上
比較例27	1-メントール	72

## 実施例20

塩化ビニリデン系共重合体(PVDC)をコーティングしたセロハン(KT、26 $\mu$ m)と、二軸延伸ナイロン6フィルム(O-Ny、15 $\mu$ m)と、実施例2で得られた単層フィルム40 $\mu$ mとをドライラミネーションし、層構成が、KT/O-Ny/ヒートシール層の複合フィルムを得た。

## 【0177】比較例24

実施例2で得られた単層フィルムに代えて、低密度ポリエチレン(LDPE)からなるフィルム(40 $\mu$ m)を用いる以外、実施例20と同様にして層構成が、KT/O-Ny/LDPEのフィルムを得た。

【0178】なお、実施例20および比較例24において、ラミネートする前にKTのPVDC層にスクライブを入れて、欠陥を生成させておいた。

【0179】このような層構成のフィルムは、高級味噌などの包装に用いられる。

【0180】実施例20および比較例24で得られたフィルムを温度160℃、時間1秒、圧力1kg/cm<sup>2</sup>でヒートシールし、150×150mm角の四方ヒートシール袋を作製した。四方ヒートシール袋の中には、いか塩辛および1-メントールを封入した。この四方ヒートシール袋を温度40℃、湿度90%RH的环境下に放置し、香りが漏れるまでの時間を測定した。結果を表9に記す。

【0181】また、実施例20および比較例24のフィルムの酸素透過度をASTM D-1434-58に準拠して測定した。結果を表10に記す。

\*【0182】

【表10】

表 10

	酸素ガス透過率 (cc/日・m <sup>2</sup> )
実施例20	4
比較例24	12

表10から明らかなように、実施例20のフィルムは、比較例24のフィルムよりも酸素バリア性が優れている。このことから、高級味噌用途などに対して有効である。また、実施例20のフィルムを使用すると、KTのPVDC面に傷が付くような場合にも、高いバリア性を確保できる。

## 【0183】実施例21

長繊維バルブ系の紙(300g/m<sup>2</sup>)の片側にエチレン-アクリル酸エチル共重合体(E EA)を膜厚15 $\mu$ mに押し出しコーティングし、軟質アルミニウム(A1、9 $\mu$ m)とドライラミネーションを行った。次いで、得られたラミネートフィルムに、実施例3で得られた単層フィルムをドライラミネーションし、層構成が、紙/E EA/A1/ヒートシール層の複合フィルムを得た。

## 【0184】比較例25

\*50 実施例3で得られた単層フィルムに代えて、低密度ポリ

エチレン (LDPE) からなるフィルム (40 $\mu$ m) を用いる以外、実施例21と同様にして、層構成が、紙/EEA/A1/ヒートシール層の複合フィルムを得た。

【0185】なお、このような層構成のフィルムは一般に羊かん等の包装に用いられる。

【0186】実施例21および比較例25で得られたフィルムを幅120mmにスリットし、温度190℃、時間1秒、圧力1kg/cm<sup>2</sup>でヒートシールし、ガゼット製袋し、チューブを作製した。このチューブに加熱流動状態の羊かんを充填した。作業は順調に行われ、特に問題はなかった。

【0187】また、実施例21と比較例25のフィルムを温度190℃、時間1秒、圧力1kg/cm<sup>2</sup>でヒートシールし、150×150mm角の四方ヒートシール袋を作製した。なお、実施例21と比較例25のフィルムを構成する軟質アルミニウムには、故意にピンホールを各150個程度開けておいた。四方ヒートシール袋の中に抹茶粉末50gを封入し、温度40℃、湿度90%RHの環境下に放置し、香りが漏れるまでの時間を測定した。結果を前記表9に示す。

【0188】表9より明らかなように、実施例21のフィルムを用いると、A1薄膜にピンホールが生じていても、香りが飛散しない。

【0189】実施例22

二軸延伸ナイロン6フィルム (O-Ny、18 $\mu$ m) に塩化ビニリデン-酢酸ビニル共重合体を膜厚2~3 $\mu$ mにコーティングしたフィルム (KON) の片側に、実施例1で得られた単層フィルムをドライラミネーションすると共に、他方の面に実施例2で得られた単層フィルムをドライラミネーションした。得られた複合フィルムの層構成は、ヒートシール層(1)/KON/ヒートシール層(2)である。なお、実施例1で得られた単層フィルムはヒートシール層(1)を構成し、実施例2で得られた単層フィルムはヒートシール層(2)を構成する。

【0190】比較例26

実施例1で得られた単層フィルムに代えて、低密度ポリエチレン (LDPE) からなるフィルム (40 $\mu$ m) を用い、実施例2で得られた単層フィルムに代えて、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) からなるフィルム (40 $\mu$ m) を用いる以外、実施例22と同様にして、層構成が、ヒートシール層(1)/KON/ヒートシール層(2)の複合フィルムを得た。

【0191】なお、このような層構成のフィルムは、透明な液体のステック包装として使用されることが多い。ヒートシール方法は、内外面をヒートシールする所謂封等張りである。

【0192】実施例22と比較例26のフィルムを幅30mmにスリットし、チューブ状に丸めて端部をヒートシールした。その際、いずれのフィルムも、ヒートシール層(2)がチューブの内面に位置するように加工した。

ヒートシールの加熱は外側からのみであり、ヒートシール条件は、温度160℃、時間0.5秒、圧力2kg/cm<sup>2</sup>である。ヒートシール部の幅は5mmであり、ステックの寸法は12mm×100mmであった。

【0193】得られたチューブに液体を充填機により充填したところ、比較例26のフィルムでは充填機によりラインで蛇行したが、実施例22のフィルムは蛇行することなく、円滑に充填できた。この理由として、実施例22のフィルムの方が、比較例26のフィルムよりも剛性が高いためであると推定される。剛性の目安となる、引張弾性率の値を表11に示す。なお、弾性率は、JIS Z1707に準じて測定した。

【0194】

【表11】

表 11

	弾 性 率 (Kgf / cm <sup>2</sup> )
実施例 22	4997
比較例 26	2335

さらに、内容物として、1-メントール50mlを封入し、実施例9および比較例9と同様に、温度40℃、湿度50%RHの下に500時間放置した後、ヒートシール強度を測定したところ、表7に示す結果を得た。

【0195】実施例23

実施例2と同様の樹脂組成物と、耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) と、接着性樹脂層を構成する、無水マレイン酸をグラフト共重合したエチレン酢酸ビニル共重合体樹脂とを共押出成形した。得られた複合フィルムの層構成は、HIPS層/接着性樹脂層/ヒートシール層=200 $\mu$ m/20 $\mu$ m/180 $\mu$ mであり、総膜厚は400 $\mu$ mであった。

【0196】比較例27

実施例2と同様の樹脂組成物に代えて、低密度ポリエチレン (LDPE) を用いる以外、実施例23と同様にして、層構成が、HIPS層/接着性樹脂層/LDPE層=200 $\mu$ m/20 $\mu$ m/180 $\mu$ mの複合フィルムを得た。

【0197】実施例23および比較例27で得られた複合フィルムを、実施例11及び比較例11と同様にして、真空圧空プラグアシスト成形に付し、容器を作製した。

【0198】なお、このような容器はコーヒー用フレッシュミルク、ゼリーなどに好適に用いられる。

【0199】得られた真空圧空プラグアシスト成形品の偏肉を、実施例11及び比較例11と同様にして評価し

41

たところ、250～260 $\mu$ mであった。実施例23のフィルムを使用しても実施例11のフィルムと比べて成形性は変化しなかった。

【0200】さらに、実施例10および比較例10で作製した蓋材を用い、実施例10および比較例10と同様にして、真空圧空プラグアシスト成形品に1-メントール50mlを封入し、温度40℃、湿度50%RHの環境下で放置し、1-メントールが洩れるまでの時間を測定した。結果を表9に示す。

#### 【0201】実施例24

実施例1と同様の樹脂組成物をヒートシール層、ポリブチレンテレフタレート（PBT）を基材層（耐熱性樹脂層）とする複合フィルムを次のようにして作製した。すなわち、平均粒径5～10 $\mu$ mのシリカ微粉末を0.3重量%含む実施例1と同様の樹脂組成物と、PBTとを各々別の押出機を用いてマルチマニホールドダイにより、2種2層の共押出し複合フィルムを作製した。得られた複合フィルムの層構成は、PBT層/ヒートシール層＝約30 $\mu$ m/約40 $\mu$ mであり、総膜厚は80～70 $\mu$ mであった。

【0202】なお、この例では、PBT層とヒートシール層とを接着する接着性樹脂を、特に必要としなかった。

42

#### \*【0203】実施例25～30

実施例24で用いた樹脂組成物に代えて、平均粒径5～10 $\mu$ mのシリカ微粉末を0.3重量%含む下記の樹脂組成物を用いる以外、実施例24と同様にして、複合フィルムを作製した。

【0204】実施例25：実施例2の樹脂組成物

実施例26：実施例3の樹脂組成物

実施例27：実施例4の樹脂組成物

実施例28：実施例5の樹脂組成物

10 実施例29：実施例6の樹脂組成物

実施例30：実施例7の樹脂組成物

これらの複合フィルムは、いずれも層構成が、PBT層/ヒートシール層＝約30 $\mu$ m/約40 $\mu$ mであり、総膜厚は80～70 $\mu$ mである。なお、これらの例でも、PBT層とヒートシール層とを接着する接着性樹脂は、特に必要でなかった。

【0205】実施例24～30で得られた複合フィルムのヒートシール面同士を、実施例1～7と同様のヒートシール条件でヒートシールし、ヒートシール強度を測定すると共に、破断伸度を測定した。結果を表12に示す。

#### 【0206】

\* 【表12】  
表 12

	ヒートシール強度 (Kg/15mm)				破断伸度 (%)	
	140℃	160℃	180℃	200℃	MD	TD
実施例24	0	0.2	1.4	2.8	410	400
実施例25	1.2	2.6	3.2	3.3	380	360
実施例26	1.0	2.2	2.8	3.0	390	370
実施例27	0	0.8	1.9	2.9	400	390
実施例28	1.2	2.7	3.3	3.5	390	380
実施例29	0.3	1.0	1.2	1.5	300	280
実施例30	1.2	1.4	1.6	1.8	350	330

表12から明らかなように、実施例24～30の複合フィルムは、ヒートシール強度が大きいだけでなく、延伸処理されていなくても、破断伸度が大きい。また、表3および4との対比から明らかなように、実施例1～7の単層フィルムよりも破断伸度が大きい。

#### 【0207】実施例31～37

実施例25で得られた複合フィルムのうちPBT層の面に、下記のフィルムをそれぞれ、ドライラミネーションし、複合フィルムを得た。

【0208】実施例31：一軸延伸ポリプロピレンフィ

※ルム（OPP、20 $\mu$ m）

実施例32：二軸延伸ポリプロピレンフィルム（OPP、20 $\mu$ m）

実施例33：二軸延伸OPPフィルムに塩化ビニリデン系共重合体を乾燥後の膜厚2～3 $\mu$ mにコーティングしたフィルム（KOP）

実施例34：二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET、12 $\mu$ m）

実施例35：二軸延伸PETフィルムに塩化ビニリデン系共重合体を乾燥後の膜厚2～3 $\mu$ mにコーティングし

たフィルム (K-PET)

実施例36:二軸延伸ナイロン6フィルム (O-Ny、  
15 $\mu$ m)実施例37:二軸延伸O-Nyフィルムに塩化ビニリデ  
ン系共重合体を乾燥後の膜厚2~3 $\mu$ mにコーティング  
したフィルム (KON)\*実施例31~37で得られた複合フィルムのヒートシー  
ル面同士を、前記と同様にして、ヒートシール強度と破  
断伸度を測定した。結果を表13に示す。

【0209】

【表13】

\*  
表 13

	ヒートシール強度 (Kg/15mm)				破断伸度 (%)	
	140℃	160℃	180℃	200℃	MD	TD
実施例31	0.8	2.0	2.8	3.0	480	600
実施例32	0.8	2.1	2.7	3.0	450	480
実施例33	0.9	2.2	2.6	3.1	460	480
実施例34	1.2	2.6	3.2	3.3	380	360
実施例35	1.2	2.5	3.3	3.4	380	370
実施例36	1.7	3.2	3.8	4.0	450	430
実施例37	1.8	3.1	3.7	4.0	460	440

表13から明らかなように、実施例31~37の複合フ  
ィルムは、ヒートシール強度および破断伸度が大きい。

【0210】実施例38~40

実施例2で用いた樹脂組成物と、ポリブチレンテレフタ  
レート (PBT) と、接着性樹脂層を構成する、無水マ  
レイン酸をグラフト共重合したエチレン-酢酸ビニル共  
重合体と、下記のポリマーを共押し出し成形に供し、層構  
成が、ポリマー層/接着樹脂層/PBT層/ヒートシー  
ル層=40/10/20/20の複合フィルムを得た。\*

※【0211】実施例38:ポリプロピレン (PP)

実施例39:ポリエチレンテレフタレート (PET)

実施例40:ナイロン6 (Ny-6)

実施例38~40で得られた複合フィルムのヒートシー  
ル面同士を、前記と同様にして、ヒートシール強度と破  
断伸度を測定した。結果を表14に示す。

【0212】

【表14】

表 14

	ヒートシール強度 (Kg/15mm)				破断伸度 (%)	
	140℃	160℃	180℃	200℃	MD	TD
実施例38	1.0	2.0	2.8	2.9	600	590
実施例39	1.1	2.2	2.9	3.0	430	410
実施例40	1.5	2.8	3.5	3.7	480	460

表14から明らかなように、実施例38~40の複合フ  
ィルムは、ヒートシール強度が大きいだけでなく、延伸  
処理されていなくても破断伸度が大きい。

【0213】実施例41~43

実施例2で用いたポリカーボネートに代えて、分子量の  
異なるポリカーボネート [三菱瓦斯化学 (株) 製、S-  
1000; 分子量10000] (実施例41)、ポリカ★50★-ボネート [三菱瓦斯化学 (株) 製、E-2000; 分  
子量20000] (実施例42)、ポリカーボネート  
[三菱瓦斯化学 (株) 製、S-3000; 分子量300  
00] (実施例43) を用いる以外、実施例2と同様の  
塑性割合の混合物を調製し、実施例2と同様にして、厚  
み40 $\mu$ mの単層フィルムを得た。

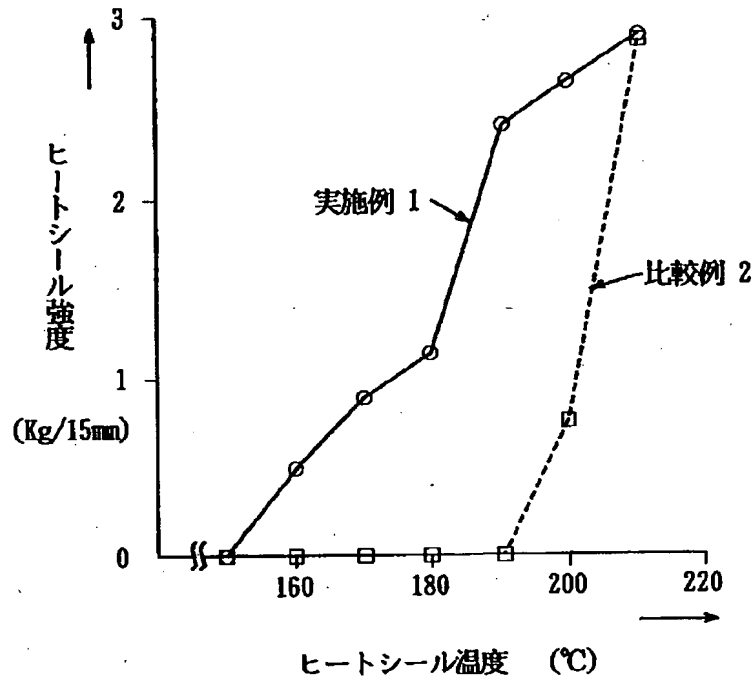
【0214】得られた各フィルムは、実施例2で得た単

層フィルムと同様のヒートシール強度、白化度、破断伸度を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1と比較例2におけるヒートシール温度とヒートシール強度との関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 69/00

L P R

8416-4J

// B 2 9 K 67:00

B 2 9 L 7:00

4F

C 0 8 L 67:00

8933-4J

69:00



AN 119:251664 CA  
 ED Entered STN: 11 Dec 1993  
 TI Polyester-polycarbonate blends and heat-sealable films for packaging  
 IN Suzuki, Masahiko  
 PA Daicel Chemical Industries, Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 24 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C08J005-18  
 ICS B29C047-00; B29C055-02; B32B027-10; C08L067-02; C08L069-00  
 ICI B29K067-00, B29L007-00, C08L067-00, C08L069-00  
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
 Section cross-reference(s): 17

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 05032800	A2	19930209	JP 1991-255686	19910906
	JP 3048264	B2	20000605		
PRAI	JP 1990-236657	A1	19900906		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 05032800	ICM	C08J005-18
	ICS	B29C047-00; B29C055-02; B32B027-10; C08L067-02; C08L069-00
	ICI	B29K067-00, B29L007-00, C08L067-00, C08L069-00
	IPCI	C08J0005-18 [ICM,5]; B29C0047-00 [ICS,5]; B29C0055-02 [ICS,5]; B32B0027-10 [ICS,5]; C08L0067-02 [ICS,5]; C08L0069-00 [ICS,5]; B29K0067-00 [ICI,5]; B29L0007-00 [ICI,5]; C08L0067-00 [ICI,5]; C08L0069-00 [ICI,5]

AB The title blends comprise 50-90 parts copolyesters containing units of aliphatic

diols, alicyclic diols, and/or aromatic diols and  $\geq 2$  dicarboxylic acids comprising terephthalic acid and other acids, and 50-10 parts polycarbonates. These films are useful for food packaging (no data). A blend of 80 parts 1,4-butanediol-isophthalic acid-terephthalic acid copolymer and 20 parts bisphenol A polycarbonate (I) was extruded to give a film with heat sealing strength at 180 and 200° 0.25 and 1.20 kg/15 min, resp., vs. 0 and 0.78, resp.; without I.

ST polyester polycarbonate film heat sealable; packaging polyester polycarbonate blend film; plastic polyester polycarbonate blend laminate packaging

IT Paper

(laminates with polyester-polycarbonate blends, films, heat-sealable)

IT Polyesters, uses

RL: USES (Uses)

(polycarbonate blends, films, heat-sealable, for packaging)

IT Polycarbonates, uses

RL: USES (Uses)

(polyester blends, films, heat-sealable, for packaging)

IT Plastics, laminated

RL: USES (Uses)

(polyester-polycarbonate blends with thermoplastic polymers, heat-sealable, for packaging)

IT Plastics, film

RL: USES (Uses)

(polyester-polycarbonate blends, heat-sealable)

IT Packaging materials

(films, heat-sealable, polyester-polycarbonate blends or

their laminates with thermoplastic polymers as)

IT Alkenes, polymers  
RL: USES (Uses)  
( $\alpha$ -, polymers, with ethylene, linear low-d., laminates with polyester-polycarbonate blends, films, heat-sealable)

IT 75-35-4D, Vinylidene chloride, polymers 79-10-7D, Acrylic acid, esters, polymers with vinylidene chloride 108-31-6D, Maleic anhydride, reaction products with polypropylene or ethylene-vinyl acetate copolymers 7429-90-5, Aluminum, uses 9002-88-4, Polyethylene 9003-07-0, Polypropylene 9003-07-0D, Polypropylene, reaction products with maleic anhydride 9010-86-0, Ethyl acrylate-ethylene copolymer 24937-78-8D, Ethylene-vinyl acetate copolymer, reaction products with maleic anhydride 24968-12-5, Poly(butylene terephthalate) 25038-54-4, Nylon 6, uses 25038-59-9, Poly(ethylene terephthalate), uses 25067-34-9, Ethylene-vinyl alcohol copolymer 26062-94-2, Poly(butylene terephthalate) 26781-55-5, Vinyl acetate-vinylidene chloride copolymer  
RL: USES (Uses)  
(laminates with polyester-polycarbonate blends, films, heat-sealable)

IT 74-85-1D, Ethylene, polymers with  $\alpha$ -alkenes  
RL: USES (Uses)  
(linear low-d., laminates with polyester-polycarbonate blends, films, heat-sealable)

IT 30580-17-7, 1,4-Butanediol-isophthalic acid-terephthalic acid copolymer 31920-37-3 55097-77-3, 1,4-Butanediol-isophthalic acid-terephthalic acid copolymer, SRU  
RL: USES (Uses)  
(polycarbonate blends, films, heat-sealable, for packaging)

IT 24936-68-3, Bisphenol A polycarbonate, uses 25037-45-0  
RL: USES (Uses)  
(polyester blends, films, heat-sealable, for packaging)

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 00:23:45 JST 03/03/2007

Dictionary: Last updated 02/09/2007 / Priority: 1. Chemistry

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The dicarboxylic acid component which is characterized by providing the following and which consists of two or more sorts of dicarboxylic acid (however, [ a diol component ] when a dicarboxylic acid component is terephthalic acid) The polyester system resin composition thing containing the copoly ester guided from considering it as a not independent thing, and aliphatic series diol, alicycle group diol, and aromatic series diol (b) polycarbonate (a) At least one diol component chosen from aliphatic series diol, alicycle group diol, and aromatic series diol terephthalic acid -- or -- at least -- terephthalic acid

[Claim 2] The polyester system resin composition thing according to claim 1 whose copoly ester is copolymerized polyester of two or more sorts of diol components which contain aliphatic series diol at least, and terephthalic acid or two or more sorts of dicarboxylic acid which contains terephthal one at least.

[Claim 3] The polyester system resin composition thing according to claim 1 whose copoly ester is copolymerized polyester of aliphatic series diol and two or more sorts of dicarboxylic acid which contains terephthal one at least.

[Claim 4] The polyester system resin composition thing according to claim 2 or 3 whose aliphatic series diol is 1 and 4-butanediol.

[Claim 5] The polyester system resin composition thing according to claim 2 whose diol component is 1 and 4-butanediol and 2, and 2-bis(4-hydroxy ethoxy phenyl) propane.

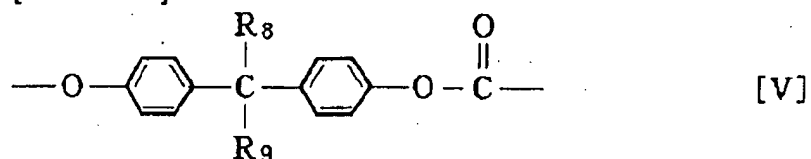
[Claim 6] The polyester system resin composition thing according to claim 2 whose copoly ester is copolymerized polyester of 50mol of diol component % which consists of diol =25-95/75-5 besides aliphatic series diol/(molar ratio), and 50mol of terephthalic acid %.

[Claim 7] The polyester system resin composition thing according to claim 3 whose copoly ester is copolymerized polyester of aliphatic series diol 50 mol % and 50mol of dicarboxylic acid = component [ dicarboxylic acid ] % which consists of a rate of 5 - 95/95 - 5 (molar ratio)

bésides terephthalic acid/.

[Claim 8] Polycarbonate is a following general formula [V].

[Formula 1]



It is the polyester system resin composition thing according to claim 1 which has the repeating unit expressed with (R8 and R9 being the same or different, and showing a hydrogen atom, low-grade alkyl-group, and cycloalkyl machine and an aryl group among a formula).

[Claim 9] The polyester system resin composition thing according to claim 1 which has the fusing point of copoly ester in the range of 150-210 degrees C.

[Claim 10] (a) 50 to 90 weight % of copoly ester, and the polyester system resin composition thing containing 50 to 10 weight % of (b) polycarbonate according to claim 1.

[Claim 11] The film which has the heat-sealing nature formed by the polyester system resin composition thing according to claim 1.

[Claim 12] The film which has the heat-sealing nature according to claim 11 by which at least one base material layer is laminated by one field of the layer formed by the polyester system resin composition thing according to claim 1.

[Claim 13] The film with which a base material layer has the heat-sealing nature according to claim 12 which contains a heat-resistant-resin layer at least.

[Claim 14] The film with which a base material layer has the heat-sealing nature according to claim 12 which consists of a heat-resistant-resin layer, and olefin system polymer, polyester and the polymer chosen from nylon system polymer.

[Claim 15] The film with which a heat-resistant-resin layer has the heat-sealing nature according to claim 13 or 14 which is a polybutylene tele freight layer.

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a polyester system resin composition thing and the film which has heat-sealing nature suitable as various packaging films.

[0002]

[Description of the Prior Art] The film which has heat-sealing nature is used as inner layer material, such as various packaging media, i.e., the pouch for retorts, a pillow package, and an inner tube. As a film which has these heat-sealing nature, olefin system polymer, such as low density polyethylene, normal chain-like low density polyethylene, an ethylene-vinylacetate

copolymer, and an ionomer, is usually used. However, if these polymer is used, it will originate in the low-molecular-weight hydrocarbon generated at the time of heating of heat sealing etc., and a polyolefine smell will occur.

[0003] Moreover, a polyolefine smell does not occur but the Nylon 12 film etc. is known as a film which moreover has heat-sealing nature, for example. However, the film which consists of polyamide system resin composition things, such as nylon, originates in a monomer, oligomer, etc. which were generated by hydrolysis in germicidal treatment process, such as a retort, and tends to produce bitterness.

[0004] On the other hand, the polyethylene terephthalate film is also known as resin without a polyolefine smell and bitterness. However, if a polyethylene terephthalate film is not extended in order to promote crystallization, it will be softened at the temperature of about 70 degrees C. Therefore, although the polyethylene terephthalate film is extended, in the extended film, heat-sealing nature usually hardly discovers it. The copoly ester which replaced some terephthalic acid which constitutes polyethylene terephthalate with isophthalic acid, the copoly ester which replaced a part of ethylene glycol by 1 and 4-cyclohexane dimethanol, etc. are known.

However, these resin is inferior in heat-sealing nature, or the heat-resisting property in germicidal treatment process, such as a retort, is inferior in it. Thus, generally, a heat-resistant high polymer film is inferior in heat-sealing nature, and incompatible in a high heat-resisting property and heat-sealing nature. For example, although polybutylene terephthalate is also known as polymer which shows a high heat-resisting property, without extending, the film which consists of this polymer does not have heat-sealing nature.

[0005] Therefore, although the purpose of this invention is polyester, there is in offering a useful polyester system resin composition thing, when obtaining the film in which a high heat-resisting property and heat-sealing nature are shown.

[0006] Even if it presents heat sealing and heat-treatment with other purposes of this invention, they are tasteless no odor, and there are in offering the film excellent in heat-sealing nature and a heat-resisting property.

[0007] The purpose of further others of this invention is to offer the film excellent in mechanical hardness, a heat-resisting property, and heat-sealing nature, even if stretching treatment is not performed.

[0008]

[Elements of the Invention] In order that this invention person may attain the above-mentioned purpose The film wholeheartedly produced using the resin composition thing containing denaturation polyalkylene terephthalate and polycarbonate as a result of examination about the polyester system resin composition thing found out excelling in heat-sealing nature and a heat-resisting property, and completed this invention.

[0009] namely, at least one diol component as which this invention was chosen from (a)

aliphatic series diol, alicycle group diol, and aromatic series diol and terephthalic acid -- or -- at least -- terephthalic acid The polyester system resin composition thing containing the copoly ester guided from the dicarboxylic acid component which consists of two or more sorts of included dicarboxylic acid, and (b) polycarbonate is offered.

[0010] In addition, when a dicarboxylic acid component is terephthalic acid, diol components shall not be aliphatic series diol, alicycle group diol, and aromatic series diol independent.

[0011] Moreover, this invention is a film which has heat-sealing nature. The film with which at least one base material layer is laminated by one field of the layer formed by the film; aforementioned polyester system resin composition thing formed by said polyester system resin composition thing; said base material layer offers the film which contains a heat-resistant-resin layer at least.

[0012] In addition, in this Description, it uses for the meaning containing not only the compound that the hydroxy group has combined with the ring directly but the compound which the hydroxy group combined with the ring indirectly through the alkylene group, the alkylene dioxy machine, etc. with "aromatic series diol."

[0013] Moreover, as long as there is no notice in particular, it uses for the meaning which also contains the derivative of the carboxylic acid commonly used by the esterification reaction, for example like lower alkyl ester, acid anhydride, and acid halide with "terephthalic acid", "dicarboxylic acid", and a "dicarboxylic acid component."

[0014] It uses for the meaning by which it has been called the sheet in a person skilled in the art and which also contains all the \*\*\*\* structures substantially with a "film."

[0015] using a heat differential scanning calorimeter (DSC) with a "fusing point" -- JIS K According to the measuring method specified to 7121, the melting peak temperature (Tpm) when measuring with 10 \*\*1-degree-C heating rate for /is meant.

[0016] As a diol component which constitutes said copoly ester (a), aliphatic series, a conventional alicycle group, and conventional aromatic series diol are used.

[0017] As aliphatic series diol \*\*, for example, ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, Polyethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, Tripropylene glycol, polypropylene glycol, 1, 3-butanediol, 1, 4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, polymethylene glycol, etc. are mentioned.

[0018] As alicycle group diol, they are 1, 4-cyclohexane diol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, 2, and 2-bis(4-hydroxy ethoxy cyclohexyl) propane and hydrogenation bisphenol A, for example, An addition product with alkylene oxide, such as ethyleneoxide and propylene oxide, etc. is mentioned.

[0019] As aromatic series diol, they are resorcinol, naphthalene diol, 2, and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane and bisphenol A, for example, An addition product with alkylene oxide, such as ethyleneoxide and propylene oxide, For example, 2 and 2-bis(4-hydroxy ethoxy

phenyl) propane, 2 and 2-bis(4-hydroxy diethoxy phenyl) propane, 2,2-bis(4-hydroxy triethoxyphenyl)propane, 2 and 2-bis(4-hydroxy poly ethoxy phenyl) propane, 2, and 2-bis(4-HIDOROKI propoxy phenyl) propane, 2 and 2-bis(4-hydroxy dipropoxy phenyl) propane, 2,2-bis(4-hydroxy tripropoxyphenyl)propane, 2, and 2-bis(4-hydroxy poly propoxy phenyl) propane etc. is illustrated.

[0020] said diol component is independent in diol of the same kind or of a different kind -- or two or more sorts can use it, mixing.

[0021] a dicarboxylic acid component -- terephthalic acid; -- it consists of two or more sorts of dicarboxylic acid which contains terephthalic acid at least. Terephthalic acid methyl ester is contained in the derivative of desirable terephthalic acid.

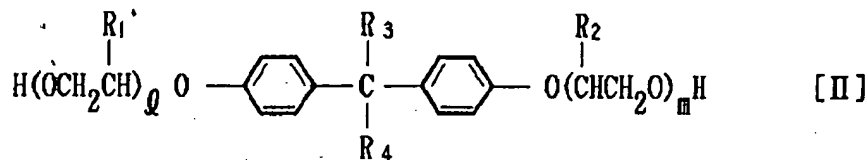
[0022] As said terephthalic acid and the dicarboxylic acid which can be used together, For example, maleic acid, succinic acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, Alicycle group dicarboxylic acid, such as aliphatic series dicarboxylic acid;1, such as sebacic acid and dodecanoic acid, and 4-cyclohexane dicarboxylic acid; Phthalic acid, Aromatic dicarboxylic acid, such as isophthalic acid, naphthalene 2, 6-dicarboxylic acid, diphenyl 4, 4'-dicarboxylic acid, and 3-sulfoisophtharate, etc. is illustrated. these -- others -- dicarboxylic acid -- a kind -- or two or more sorts can use it, mixing.

[0023] At least one component of said diol component and the dicarboxylic acid component consists of two or more sorts of diols and/or dicarboxylic acid in order to form denaturation polyester. Namely, (1) When it is diol with a single diol component, two or more sorts of dicarboxylic acid which contains terephthalic acid at least is used as a dicarboxylic acid component. In this case, as for a diol component, it is desirable that it is aliphatic series diol. On the other hand, it is (2). When diol components are two or more sorts of diols, terephthalic acid independence or two or more sorts of dicarboxylic acid which contains terephthalic acid at least is used as a dicarboxylic acid component. In this case, as for a diol component, it is desirable that aliphatic series diol is included at least.

[0024] In the mode of the above (1) and (2), especially desirable diol components are two or more sorts of diols which contain 1, 4-butanediol independence or at least 1, and 4-butanediol as an essential ingredient from a heat-resistant point in germicidal treatment process, such as a retort, in aliphatic series diol. As a part of 1 and 4-butanediol and replaceable diol, For example, (a) The aliphatic series diol which contains diethylene glycol at least especially (a1) diethylene glycol, ethylene glycol (a2) and diethylene glycol, and (b) The aromatic series diol expressed with a following general formula [II] is desirable.

[0025]

[Formula 2]



(R1, R2, R3, and R4 are the same or different among a formula, a hydrogen atom or a methyl group is shown, and l and m show a positive integer) in the aromatic series diol expressed with said general formula [II] -- l and m -- 1-10 -- it is the integer of 1-5 preferably. In the aromatic series diol expressed with a general formula [II], 2 and 2-bis(4-hydroxy ethoxy phenyl) propane, 2, and 2-bis(4-hydroxy diethoxy phenyl) propane is especially desirable.

[0026] The copoly ester which does not contain 1 and 4-butanediol as a composition monomer has the small crystallinity at the time of film production, and a heat-resisting property falls easily.

[0027] In the mode of the above (1) and (2), isophthalic acid is desirable as some terephthalic acid and replaceable dicarboxylic acid, for example.

[0028] Copoly ester carries out this mole use of a diol component and the dicarboxylic acid component substantially, and is obtained by presenting an esterification reaction. In the mode of the above (1) and (2), the molar ratio of two or more diols which constitute a diol component, and the molar ratio of two or more dicarboxylic acid which constitutes a dicarboxylic acid component can be chosen according to diol, the kind of dicarboxylic acid, the heat-sealing temperature for which it asks, etc.

[0029] Above (1) In a mode, it is desirable copoly ester, Dicarboxylic acid =5-95/95-5 besides aliphatic series diol 50 mol % and terephthalic acid/(molar ratio), It is copolymerized polyester with 10-75/90-25 (molar ratio), and 50mol of dicarboxylic acid component % that consists of a rate of 20 - 50/80 - 50 (molar ratio) still more preferably preferably. When copoly ester is copolymerized polyester of 1 and 4-butanediol, and terephthalic acid/isophthalic acid, more specifically, it is desirable terephthalic acid / isophthalic acid =15-90/85-10 (molar ratio), and that it is 20 - 50 / 80 to 50 (molar ratio) grade especially.

[0030] Moreover, the above (2) In a mode, it is desirable copoly ester, diol =25-95/75-5 besides aliphatic series diol/(molar ratio) -- it is copolymerized polyester of 50-90/50-10 (molar ratio), 50mol of diol component % that consists of 70-90/30-10 (molar ratio) still more preferably, and 50mol of terephthalic acid % preferably. More specifically, copoly ester is [ terephthalic acid and ] 1 and 4-butanediol. And when it is copolymerized polyester with 2 and 2-bis(4-hydroxy ethoxy phenyl) propane, It is desirable 1, 4-butanediol /2, and 2-bis(4-hydroxy ethoxy phenyl) propane =60-95/40-5 (molar ratio), and that it is 70 - 90 / 30 to 10 (molar ratio) grade especially.

[0031] The fusing point of copoly ester is also important about heat-sealing nature. That is, in the relation between heat-sealing temperature and heat sealing strength, it mainly depends on



the fusing point of copoly ester for the temperature which heat sealing strength discovers greatly. As for the fusing point of copoly ester, it is desirable that it is the range of 150-210 degrees C. When the fusing point of copoly ester is less than 150 degrees C, it is easy to block films in heat sterilization treatment process, such as a retort, and in exceeding 210 degrees C, heat sealing on the usual conditions becomes difficult, and bag manufacture velocity falls. The film formed by the resin composition thing containing the copoly ester which has the above fusing points can be heat sealed with common bag manufacture equipment etc.

[0032] Copoly ester should just have proper molecular weight within limits which spoil neither moldability nor mechanical hardness. the weight average molecular weight of copoly ester -- usually -- 5000-1 million -- it is 10000 to about 500000 preferably.

[0033] The intrinsic viscosity of copoly ester is about 0.5-2.5 dl/g preferably about 0.5 or more dl/g at least, when solvent o-chlorophenol is used at the temperature of 25\*\*1 degree C.

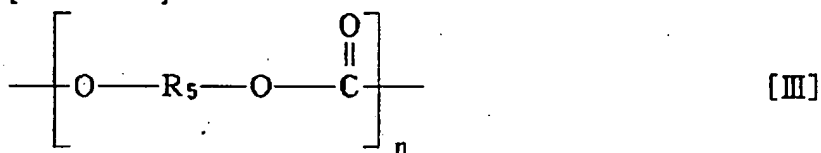
[0034] The manufacture method in particular of said copoly ester is not limited, but can be performed according to the conventional method, for example, an ester interchange method, and the direct esterifying method.

[0035] Also in which these methods, you may increase molecular weight after a polymerization reaction using a solid-state-polymerization method if needed. In order to secure the required viscosity at the time of film production especially, it is desirable to use a solid-state-polymerization method.

[0036] Polycarbonate includes the repeating unit expressed with a following general formula [III].

[0037]

[Formula 3]

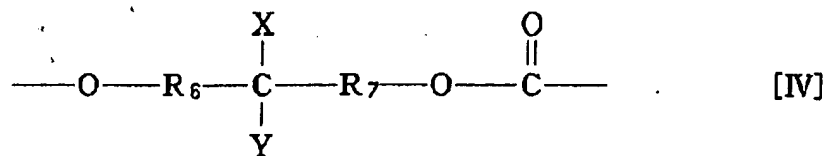


the inside of a formula, and R5 -- a bivalent organic group An example and n are R5 which shows ten or more integers. When it is an alkylene group, it is aliphatic series polycarbonate and R5. When it is the aliphatic series machine containing a ring, it is aromatic series-aliphatic series polycarbonate and R5. It becomes aromatic polycarbonate in being an arylene machine.

[0038] As for the resin composition thing of this invention, it is desirable that the polycarbonate which has the repeating unit expressed with a following general formula [IV] among said polycarbonate is included.

[0039]

[Formula 4]

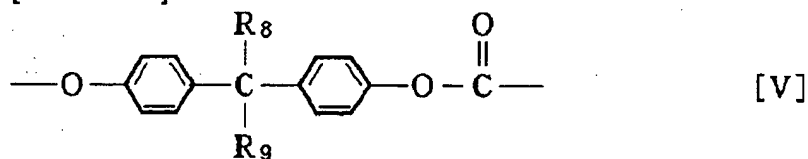


(R6 and R7 show among a formula the phenylene group or cyclo alkylene group which may be replaced by the halogen atom and the alkyl group.) X and Y are the same or different, show a hydrogen atom and a with a carbon number of 12 or less aliphatic hydrocarbon machine, and are R6. And R7 You may form a cycloalkane machine with an adjoining carbon atom. However, R6 And not only the shape of a normal chain but the branching polycarbonate in which the aforementioned repeating unit branched from the principal chain is included by the polycarbonate in which the aliphatic hydrocarbon machine in R7, X, and Y does not include an unsaturated bond.

[0040] Suitable polycarbonate is a repeating unit expressed with a following general formula [V]. It is bisphenol A type polycarbonate which uses as a starting material the 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane which has the repeating unit expressed with the bisphenol type polycarbonate which it has, especially the following type [VI].

[0041]

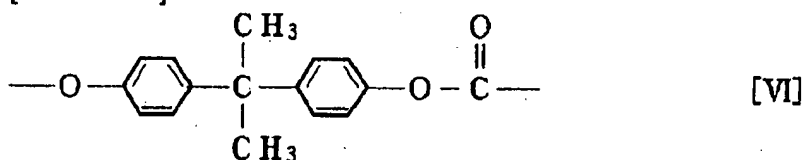
[Formula 5]



(Among a formula, R8 and R9 are the same or different, and show a hydrogen atom, low-grade alkyl-group, and cycloalkyl machine and an aryl group)

[0042]

[Formula 6]



As a low-grade alkyl group in the repeating unit expressed with a general formula [V], a with a carbon number of about one to four alkyl group is mentioned. Cyclopentyl, cyclohexyl, a cyclo octyl machine, etc. are contained in a cycloalkyl machine, for example. A phenyl, a naphthyl group, etc. are contained in an aryl group.

[0043] The end group of polycarbonate may be an OH group and may be closed by substituents, such as t-butyl.

[0044] When a methylene chloride is used at the temperature of 20\*\*1 degree C, as for the

intrinsic viscosity of polycarbonate, it is especially desirable that they are about 0.5-0.7 dl/g about 0.3-1.0 dl/g.

[0045] The molecular weight of polycarbonate can be chosen according to the molecular weight of copoly ester. That is, when the melt viscosity of copoly ester and polycarbonate at the same temperature differs greatly, a uniform fusion mixture is not obtained but distributing may become poor. Therefore, it is desirable to choose the molecular weight of polycarbonate so that the melt viscosity of copoly ester and polycarbonate may be made to be [ melt viscosity / it ] in agreement or approximate.

[0046] In addition, when fusion mixing of said copoly ester and the polycarbonate is once carried out, the masterbatch of a uniform presentation is produced and it gives extrusion molding, it is, A uniform film is obtained even if the differences in both melt viscosity (melt flow rate) at the same temperature are about polycarbonate / copoly ester = 1/75.

[0047] The manufacture method in particular of said polycarbonate is not restricted, but the conventional method (solvent method), for example, the carbonyl chloride method, and an ester interchange method (scurification) can be conventionally used for it.

[0048] In this invention, the 1st purpose which adds polycarbonate (b) to copoly ester (a) is to ease the dependency of the heat sealing strength to heat-sealing temperature. It is as follows when discovery of heat sealing strength more specifically explains a part of denaturation copoly ester for which it depends to heat-sealing temperature strongly, for example, terephthalic acid, taking the case of the denaturation polybutylene terephthalate replaced with isophthalic acid.

[0049] In this copoly ester independent, heat sealing strength is discovered with a high temperature, and heat sealing strength is hardly shown under at the temperature which can be heat sealed. Thus, since the dependency of the heat sealing strength to heat-sealing temperature is strong and the temperature width which can moreover be heat sealed is narrow, in actual heat-sealing work, it is easy to produce a poor seal.

[0050] On the other hand, in containing polycarbonate, even if it heat seals below at the temperature which the heat sealing strength of copoly ester discovers, heat sealing strength is discovered. Therefore, shifting heat-sealing temperature to the low temperature side can also make high heat sealing strength discover in the large temperature range possible. This is guessed for the crystallinity and crystallization velocity of copoly ester to fall by adding polycarbonate to copoly ester.

[0051] The 2nd purpose which adds polycarbonate to copoly ester is to prevent the chlorosis of a heat-sealing part. It is as follows when the chlorosis of a heat-sealing part more specifically explains taking the case of the polybutylene terephthalate which appears notably, and said denaturation copoly ester.

[0052] Generally it being not only easy to crystallize but crystallization velocity and crystallinity

of polybutylene terephthalate are large. Moreover, since it has denaturalized according to copolymerization, although said denaturation copoly ester has crystallization velocity and small crystallinity, it is still larger than polybutylene terephthalate. Therefore, when copoly ester is used independently, the phenomenon in which crystallization advances too much in the slow cooling process after heat sealing, and a heat-sealing part whitens arises. And the commodity value of the manufactured goods falls according to this chlorosis phenomenon.

[0053] On the other hand, if polycarbonate is added to said denaturation copoly ester, a heat-sealing part will not whiten. The above-mentioned effect of bisphenol type polycarbonate including said general formula [V] and the repeating unit expressed especially with a formula [VI] is remarkable. This will be guessed because crystallinity also becomes small slow [ crystallization velocity ] as mentioned above if polycarbonate is added to said denaturation copoly ester.

[0054] The rate of copoly ester and polycarbonate, according to the kind of copoly ester and polycarbonate, it can choose in the range which does not spoil said characteristics -- copoly ester / polycarbonate = 50-90/50-10 (weight %) -- it is 70 - 90 / 40 to 10 (weight %) grade preferably. [ for example, ] If the content of polycarbonate exceeds 50 weight %, depending on the kind of polycarbonate, heat-sealing nature and mechanical hardness may fall, and in being less than 10 weight %, it will be easy to produce chlorosis in a heat-sealing part.

[0055] The resin composition thing of this invention may contain various additives within limits which spoil neither said characteristics nor heat-sealing nature. As an additive, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a thermostabilizer, a plasticizer, an antistatic agent, a tackifier, a bulking agent, a wax, lubricant, dyes and pigments, etc. are illustrated, for example. these additives -- a kind -- or two or more sorts can be used. It is desirable to add lubricant and a thermostabilizer from a point of the machine aptitude at the time of film production. Especially as lubricant, silica impalpable powder with a mean particle diameter of about 1-10 micrometers is desirable. The content of silica impalpable powder is about 0.1 to 0.5 weight %, for example.

[0056] Although the resin composition thing of this invention can be used also as the usual molding material and a fiber reinforced composite material, it is suitable as a film formation material.

[0057] The film which has the heat-sealing nature of this invention is (i). It is divided roughly into one field of the layer formed by the lamina film and the (ii) aforementioned polyester system resin composition thing which were formed by said polyester system resin composition thing by the complex film by which at least one base material layer is laminated. The lamination form of this complex film is not restricted especially as long as the layer formed by said polyester system resin composition thing is located in at least one field.

[0058] In the latter complex film, metal thin film; polymer layers, such as a paper; aluminium

thin film, etc. are contained in a base material layer. As the polymer which constitutes a polymer layer \*\*, for example, polyethylene, an ethylene ethyl acrylate copolymer, Olefin system polymer; ethylene vinyl alcohol copolymer; polyvinyl chloride, such as an ionomer, polypropylene, ethylene propylene rubber, and Poly 4-methyl pentene 1; A vinylidene chloride acrylic ester copolymer, Vinylidene chloride system polymer, such as a vinylidene chloride vinyl chloride copolymer and a vinylidene chloride acrylonitrile copolymer; Polystyrene, A styrene acrylonitrile copolymer, a styrene acrylonitrile butadiene copolymer, Styrene system polymer, such as HAIMPAKUTO polystyrene; polyester; nylon, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, or polyamide; polyacrylonitrile; polycarbonate; polyimide; cellophane is mentioned. Olefin system polymer (especially polypropylene), polyester, and nylon are desirable among these polymer.

[0059] Said metal thin film may be formed of coat formation means, such as vacuum evaporatio, a lamination, etc., and the polymer layer may be formed of coating or a lamination. Further, said polymer layer may be coated with said vinylidene chloride system polymer, and the metal thin film may be formed in it of means, such as vacuum evaporatio. moreover -- the polymer layer may not be extended -- one axis -- or biaxial-stretching treatment may be carried out. Furthermore, the polymer layer may consist of two or more layers depended on polymer of the same kind or of a different kind.

[0060] In said complex film (ii), as for a base material layer, it is desirable that the heat-resistant-resin layer is included at least in order to raise further heat-resisting property, mechanical hardness, and gas barrier property etc. As heat resistant resin Nylon, such as \*\* 6, for example, nylon, and Nylon 66, and polyamide; polyacetal; polycarbonate; polyphenylene oxide, such as aromatic polyamide; Polyethylene terephthalate, polyester [, such as polybutylene terephthalate and a polyester type liquid crystallinity polymer, ]; -- polyphenylene sulfide; -- poly SARUHON; -- polyarylate; -- polyether sulphone; -- polyether ether ketone; -- polyamidoimide; -- polyether imide; -- aromatic polyimide etc. is illustrated. Kind use of these heat resistant resin is carried out at least.

[0061] Polycarbonate, polyester, polyarylate, etc. can be laminated by co-extrusion shaping among these heat resistant resin with the layer which consists of said polyester system resin composition thing.

[0062] Furthermore, the fusing point of polybutylene terephthalate is desirable among said heat resistant resin also in polymer of 200 degrees C or more, especially polyester. This polybutylene terephthalate should just have the molecular weight of the range which spoils neither moldability nor mechanical hardness. the weight average molecular weight of polybutylene terephthalate -- usually -- 5000-1 million -- it is 10000 to about 500000 preferably. Moreover, the intrinsic viscosity of polybutylene terephthalate is about 0.5-2.5 dl/g preferably about 0.5 or more dl/g at least, when solvent o-chlorophenol is used at the temperature of

25\*\*1 degree C.

[0063] Since the film of polybutylene terephthalate assumes crystal-like gloss and appearance is not only good but excellent in a heat-resisting property and mechanical hardness, the gas barrier property to oxygen gas and a steam, a smell retaining property, and oil resistance, if it laminates with the layer formed by said polyester system resin composition thing and uses as a film for a package, it excels in the protection nature of the content.

[0064] Although the layer thickness of a heat-resistant-resin layer can be set up suitably, it is usually about 15-500 micrometers preferably 10-1000 micrometers.

[0065] Said heat-resistant-resin layer is the range which does not spoil characteristics, and may contain said a little resin composition things. That is, when laminating a heat-resistant-resin layer and the layer formed by said resin composition thing with a coextrusion process, the ends of a complex film may be collected, it may pelletize again, and extrusion molding may be presented. In this case, extrusion molding of the reproduced pellet can be added and carried out to heat resistant resin. In addition, the good stripes of the amount of addition to the heat resistant resin of the reproduced pellet are carried out 30 or less weight %, and \*\* is 20 or less weight %. Moreover, you may use the reproduced pellet as a charge of intermediate-layer material between a heat-resistant-resin layer and the layer formed by said resin composition thing.

[0066] Said heat-resistant-resin layer may be directly laminated by the layer formed by said resin composition thing, and may be laminated through polymer layers other than said heat resistant resin. Each layer may be laminated through adhesives or an adhesive resin layer if needed.

[0067] The desirable complex film of the others among said complex films (ii), The base material layer consists of a heat-resistant-resin layer and a polymer layer chosen from nylon system polymer, such as polyester, such as olefin system polymer, such as polypropylene, and polyethylene terephthalate, and nylon 6. The layer in which the lamination form of this complex film was formed by the polymer layer and said resin composition thing through the heat-resistant-resin layer may be laminated, and was formed by the heat-resistant-resin layer and said resin composition thing through the polymer layer may be laminated. A desirable lamination form is the former. Moreover, in these lamination forms, in order to usually raise mechanical hardness further although stretching treatment of the polymer layer does not necessarily have to be carried out since high mechanical hardness is securable with a heat-resistant-resin layer, as for a polymer layer, it is desirable uniaxial stretching and that biaxial stretching is carried out preferably.

[0068] Said base material layer can be formed in proper thickness according to the use of a film, for example, are 15 micrometers - about 1mm preferably 5 micrometers - 2mm.

[0069] Said base material layer may contain polymer and the additive of said illustration. As

polymer \*\* -- for example, olefin system polymer; -- acrylic polymer; -- styrene system polymer; -- polyester; -- polyacetal; -- polyvinyl acetate; -- polyvinyl chloride; -- vinylidene chloride system polymer; -- chlorinated-polyolefins; -- cellulose system polymer; -- a vinyl chloride vinyl acetate copolymer etc. is illustrated. these polymer -- a kind -- or two or more sorts are mixed and it is used. These polymer is used in the range which does not spoil a heat-resisting property etc. If the polymer from which a kind differs depending on the kind of olefin system polymer especially is made to contain so much, a heat-resisting property, transparency, etc. may be spoiled.

[0070] The lamina film which has the heat-sealing nature of this invention can be manufactured by extrusion-molding methods, such as the conventional method, for example, the usual T Di method for using an extrusion-molding machine, and a tubular film process. Moreover, the coextrusion process which laminates a complex film, conventional method, for example, co-extrusion making machine,; extrude the resin composition thing fused to the base film which constitutes a base material layer. The extrusion laminating method which forms a lamination layer; it can manufacture through an adhesives layer by the dry laminate method which laminates a base film and a heat-sealing layer. According to the coextrusion process, the productivity of a complex film is high.

[0071] In the coextrusion process which manufactures a complex film using two or more polymer, various methods are employable. For example, the multi-manifold-die method which prepares several different passes in feed block method; Di who makes each resin layer join, is made to join before discharge within Di, and is made to breathe out by the upstream of Di who has a single pass; set to a multi-manifold-die method. The BEINDAI method to which the form of a pass can be changed; the multi-slot method which prepared two or more lips in Di's discharge part is held. The layer indirect arrival hardness of a base material layer and the heat-sealing layer formed with said resin composition thing is so large that time for a base material layer and a heat-sealing layer to contact by a molten state is long. Therefore, it is desirable to manufacture a complex film with a feed block method. In addition, when manufacturing a complex film by other methods, such as a multi-manifold-die method and a multi-slot method, it is desirable to prepare a layer indirect arrival layer between a base material layer and a heat-sealing layer.

[0072] In addition, the preparation methods in particular of said resin composition thing with which said film shaping is presented are not limited, but the conventional method, for example, the method generally called the dry blend method, and the method called the masterbatch method can be used for them. The dry blend method is the method of mixing the pellet type of copoly ester (a) and polycarbonate (b). A film forming cycle is presented with the obtained mixture as it is. On the other hand, the masterbatch method is the method of carrying out fusion mixing of the pellet of copoly ester (a) and polycarbonate (b) beforehand, and producing

the pellet of a uniform presentation.

[0073] As for a raw resin constituent, preparing by the masterbatch method is desirable. namely, -- preparing a raw resin constituent by said masterbatch method according to this invention person's knowledge -- 13 C-NMR -- and -- It seems that the ester exchange reaction has arisen in about 40 to 60% of polycarbonate (b) if 1 H-NMR analyzes. From this, polycarbonate (b) is presumed to form copoly ester (a) and a block copolymer. Moreover, it is presumed to be what this ester exchange reaction has contributed as mentioned above that heat sealing strength is discovered at below the heat-sealing temperature of copoly ester original.

[0074] In addition, when the fusion kneading effect uses the extruder fully expected, you may use the dry blend method. As such an extruder, the DANDEMU die pressing appearance machine which connected two or more sets of two or more sets of a biaxial extruder and extruders is illustrated, for example. Moreover, even if it is a single screw extruder, if ratio of length to diameter (ratio of length L of the barrel of an extruder to the caliber D) is a big extruder, said fusion kneading effect will be acquired. In this case, it is desirable to establish MADOC in the tip part of the screw to be used.

[0075] stretching treatment not being necessarily required, since the film of this invention shows big mechanical hardness also in the state of no extending, but accepting necessity -- the film whole -- one axis -- or you may carry out biaxial-stretching treatment.

[0076] The surface treatment by corona discharge treatment, high frequency treatment, flame treatment, chromate treatment, solvent treatment, etc. may be performed to the surface of the film of this invention. Since especially corona discharge treatment raises the dry laminate hardness of the film and base film which have the heat-sealing nature of this invention, it is desirable.

[0077] Furthermore, the coated layer according to uses, such as a gas barrier layer, an antistatic layer, and a slippage layer, may be formed in the surface of a film.

[0078] In addition, although heat-sealing temperature can be suitably set up according to the fusing point of copoly ester (a), and the content of polycarbonate (b), it is usually about 130-220 degrees C preferably 120 degrees C or more. If heat-sealing temperature exceeds 220 degrees C, in the complex film with which the base material layer is extended, a base material layer may carry out thermal contraction.

[0079] The film of this invention can be used as various kinds of films, such as a film for a package for individual packaging, such as a large use, for example, a pouch-packed food etc., interior, and the exterior.

[0080]

[Effect of the Invention] Although the polyester system resin composition thing of this invention is polyester, when obtaining the film in which a high heat-resisting property and heat-sealing



nature are shown, it is useful.

[0081] Moreover, the film which has the heat-sealing nature of this invention is tasteless no odor, and is excellent in heat-sealing nature and a heat-resisting property.

[0082] Furthermore, the complex film containing the layer formed by the polyester system resin composition thing is excellent in mechanical hardness, a heat-resisting property, and heat-sealing nature, even if stretching treatment of the base material layer is not carried out.

[0083]

[Example] Below based on an example, this invention is explained in detail.

[0084] Example 1 terephthalic acid / isophthalic acid = 50mol of dicarboxylic acid % which consists of 87.5/12.5 (molar ratio) of rates, Fusion mixing of 1, a copoly ester 80 weight part with 4-butanediol 50 mol %, and the bisphenol A type polycarbonate 20 weight part was carried out beforehand, and the masterbatch of the uniform presentation was obtained. This masterbatch was fabricated with the usual T Di extruding press machine, and the 40-micrometer-thick lamina film was obtained.

[0085] Example 2 terephthalic acid / isophthalic acid = 50mol of dicarboxylic acid % which consists of 34.3/65.7 (molar ratio) of rates, 1, a copoly ester 80 weight part with 4-butanediol 50 mol %, And the dry blend of the pellet of a bisphenol A type polycarbonate 20 weight part was carried out, and it extruded with the extruder of the single axis of ratio-of-length-to-diameter=28, and fabricated with the usual T Di extruding press machine, and the 40-micrometer-thick lamina film was obtained.

[0086] Example 3 terephthalic acid / isophthalic acid = 50mol of dicarboxylic acid % which consists of 30.0/70.0 (molar ratio) of rates, 1, a copoly ester 80 weight part with 4-butanediol 50 mol %, And the pellet of the bisphenol A type polycarbonate 20 weight part was mixed, the extruder with a caliber of 32mm and the extruder with a caliber of 40mm were connected and extruded, it fabricated from T Di extruding press machine, and the 40-micrometer-thick lamina film was obtained.

[0087] Example 4 terephthalic acid / isophthalic acid = 50mol of dicarboxylic acid % which consists of 80.0/20.0 (molar ratio) of rates, The 40-micrometer-thick lamina film was obtained like the example 1 except using 1, a copoly ester 80 weight part with 4-butanediol 50 mol %, and a bisphenol A type polycarbonate 20 weight part.

[0088] 50mol of example 5 terephthalic-acid %, and 1, 4-butanediol /2, and 2-bis(4-hydroxy ethoxy phenyl) propane = A copoly ester 80 weight part with diol 50 mol % which consists of 90/10 (molar ratio) of rates, And make it be the same as that of an example 1 except using a bisphenol A type polycarbonate 20 weight part. The 40-micrometer-thick lamina film was obtained.

[0089] The 40-micrometer-thick lamina film was obtained like the example 1 except using the copoly ester 70 weight part of example 6 example 2, and a bisphenol A type polycarbonate 30

weight part.

[0090] The 40-micrometer-thick lamina film was obtained like the example 1 except using the copoly ester 90 weight part of example 7 example 2, and a bisphenol A type polycarbonate 10 weight part.

[0091] The 40-micrometer-thick lamina film was obtained like the example 1 except using the copoly ester 60 weight part of example 8 example 2, and a bisphenol A type polycarbonate 40 weight part.

[0092] Fusion mixing of a comparative example 11 and the polybutylene terephthalate obtained from 4-butanediol 50 mol % and 50mol of terephthalic acid % was carried out beforehand, and the masterbatch was obtained. The lamina film of 40 micrometers of thickness was obtained like the example 1, without adding polycarbonate to this masterbatch.

[0093] The lamina film of 40 micrometers of thickness was obtained like the example 1, without adding polycarbonate to copoly ester of comparative example 2 example 1.

[0094] The lamina film of 40 micrometers of thickness was obtained like the example 1 except using the polybutylene terephthalate 80 weight part of comparative example 3 comparative example 1, and the polycarbonate 20 weight part used in the example 1.

[0095] The lamina film of 40 micrometers of thickness was obtained like the example 1, without adding polycarbonate to the copoly ester obtained in the comparative example 4 example 5.

[0096] 50mol of comparative example 5 terephthalic-acid %, and diethylene glycol/ethylene glycol = copoly ester with diol 50 mol % which consists of 40/60 (molar ratio) was obtained. The fusing point of the obtained copoly ester was 177 degrees C. Copoly ester was fabricated like the example 1 and the lamina film of 40 micrometers of thickness was obtained.

[0097] Copoly ester of comparative example 6 ethylene-glycol 50 mol %, and terephthalic acid / 50mol of isophthalic acid = dicarboxylic acid % which consists of 55/45 (molar ratio) of rates was obtained. The fusing point of the obtained copoly ester was 220 degrees C. Copoly ester was fabricated like the example 1 and the lamina film of 40 micrometers of thickness was obtained.

[0098] Comparative example 7 ethylene-glycol diol 50 mol %, and terephthalic acid/isophthalic acid = copoly ester with 50mol of dicarboxylic acid % which consists of 32/68 (molar ratio) of rates was obtained. The fusing point of the obtained copoly ester was 190 degrees C. Copoly ester was fabricated like the example 1 and the lamina film of 40 micrometers of thickness was obtained.

[0099] Copoly ester with comparative example 8 ethylene glycol /1, and 4-cyclohexane dimethanol = diol 50 mol % [ which consists of 41/59 (molar ratio) of rates ] and 50mol of terephthalic acid % was obtained. The fusing point of the obtained copoly ester was 228 degrees C.

[0100] Copoly ester was fabricated like the example 1 and the lamina film of 40 micrometers of

thickness was obtained.

[0101] The heat-sealing nature of a lamina film or a complex film, the heat-resisting property, and the degree of breaking extension which were obtained by examples 1-8 and comparative examples 1-8 were measured as follows. In addition, the fusing point was measured about copoly ester (a).

[0102] Heat-sealing nature: The film obtained by examples 1-8 and comparative examples 1-8, The extension polyethylene terephthalate film (12 micrometers of thickness) was stuck using the dry laminate agent of an isocyanate system, and was heat sealed from the polyethylene terephthalate film side among the obtained complex films.

[0103] Heat-sealing conditions are temperature 4 level (140-degree-C, 160-degree-C, 180-degree-C, 200 degrees C), pressure [ of 1kg/cm<sup>2</sup> ], and time 1 second. Measurement of heat sealing strength was performed on conditions with a part [ for 300mm/in exfoliation velocity ], and an exfoliation width of 15mm. The number of the point of measurement was 20 points (they are ten points in the right-angled direction to ten points in a machine direction, and a machine direction), made maximum to the fracture by each measurement heat sealing strength, and computed this average. Measurement conditions are JIS. It was based on Z1707.

[0104] Heat-resisting property: Put in a sample film in hot air drying equipment, heat-treat on the temperature of 120 degrees C, and the conditions for time 30 minutes, and it is JIS about change of the haze value in heat treatment order. While measuring based on 7105, the degree of milkiness after heat treatment was visually judged on the following basis.

[0105] A: -- good: in which change is hardly accepted -- good: which is satisfactory practically although change is accepted slightly -- chlorosis -- improper: which a degree is large and has a problem practically -- degree of breaking extension: JIS which whitens remarkably and has a problem considerably practically It was based on Z1707. However, the speed of testing was performed by a part for 100mm/. Sample form is JIS. It was based on Z1702.

[0106] The presentation of the heat-sealing layer in the film of each example and a comparative example is shown in Table 1 and 2. Moreover, the measurement result of the fusing point of the copoly ester used by examples 1-8 and comparative examples 1-8, the heat-sealing nature of each film, a heat-resisting property, and the degree of breaking extension is shown in Table 3 and 4.

[0107] 1, 4-butanediol, and HPP BD among Table 1 and 2 In addition, 2 and 2-bis(4-hydroxy ethoxy phenyl) propane, As for 1, 4-cyclohexane dimethanol, and TFA, in ethylene glycol and CHDM, terephthalic acid and IFA are [ DEG / diethylene glycol and EG ] isophthalic acid. It is shown.

[0108] Moreover, in the clause of the degree of breaking extension, MD receives the hardness of a machine direction, TD receives a machine direction, and the hardness of the right-angled

direction is shown.

[0109] Furthermore, the correlation diagram of the heat-sealing temperature dependence of the heat sealing strength in an example 1 and a comparative example 2 is shown in a figure.

[0110]

[Table 1]

	コポリエステル				ポリカーボネートの含有量 (重量%)
	ジオール成分		ジカルボン酸成分		
	BD	HPP	TFA	IFA	
実施例1	100	—	87.5	12.5	20
実施例2	100	—	34.3	65.7	20
実施例3	100	—	30.0	70.0	20
実施例4	100	—	80.0	20.0	20
実施例5	90	10	100	—	20
実施例6	100	—	34.3	65.7	30
実施例7	100	—	34.3	65.7	10
実施例8	100	—	34.3	65.7	40
比較例1	100	—	100	—	—
比較例2	100	—	87.5	12.5	—
比較例3	100	—	100	—	20

[0111]

[Table 2]

	コポリエステル							ポリカーボネートの含有量 (重量%)
	ジオール成分				ジカルボン酸成分			
	BD	HPP	DEG	EG	CHDM	TFA	IFA	
比較例4	90	10	-	-	-	100	-	-
比較例5	-	-	40	60	-	100	-	-
比較例6	-	-	-	100	-	55	45	-
比較例7	-	-	-	100	-	32	68	-
比較例8	-	-	-	41	59	100	-	-

[0112]

[Table 3]

	融 点 (℃)	ヒートシール強度 (Kg/15mm)				ヒートシール部の白化度				破断伸度 (%)	
		140℃	160℃	180℃	200℃	ヘイズ値 (%)		目視判定	MD	TD	
						熱処理前	熱処理後				
実施例1	206	0	0	0. 25	1. 20	8. 4	8. 2	優	310	280	
実施例2	173	1. 88	2. 05	2. 28	2. 09	7. 6	8. 1	良	305	290	
実施例3	180	1. 18	2. 14	3. 17	2. 25	6. 8	7. 2	良	290	283	
実施例4	195	0	0. 5	3. 02	2. 93	7. 8	8. 2	優	294	289	
実施例5	200	0	0. 3	1. 5	2. 50	9. 2	9. 8	優	306	292	
実施例6	173	0. 42	1. 20	1. 32	1. 83	12. 3	14. 3	優	210	180	
実施例7	173	1. 56	1. 65	1. 95	2. 07	6. 1	10. 1	良	270	281	
実施例8	173	0. 1	0. 5	1. 0	1. 6	9. 8	12. 1	優	190	160	
比較例1	225	0	0	0	0. 05	5. 6	5. 8	優	560	530	
比較例2	206	0	0	0	0. 78	6. 1	6. 7	優	390	376	
比較例3	225	0	0	0. 05	0. 21	13. 2	14. 2	優	420	413	

[0113]

[Table 4]

	融点 (°C)	ヒートシール強度 (Kg/15mm)				ヒートシール部の白化度			破断伸度 (%)	
		140℃	160℃	180℃	200℃	ヘイズ値 (%)	目視判定		MD	TD
						熱処理前	熱処理後			
比較例4	200	0	0	0.01	2.10	5.1	9.3	良	492	478
比較例5	177	0.88	1.67	2.07	2.94	5.2	60.3	不可	40	36
比較例6	220	0	0	0.01	0.06	4.2	62.3	不可	5	5
比較例7	190	0	0	0.03	0.20	6.1	50.1	不可	5	5
比較例8	228	0	0	0	0.01	4.1	20.1	不可	5	5

That in which films other than an example have heat-sealing nature is inferior to a heat-resisting property, and what is excellent in a heat-resisting property is inferior to heat-sealing nature so that clearly from Tables 3 and 4. Moreover, the degree of milkiness of the film of a comparative example is also large as a whole.

[0114] The same resin composition thing as example 9 example 2, and normal chain-like low density polyethylene (LLDPE), Three-sort co-extrusion molding of three layers was performed for the ethylene-vinyl acetate copolymer which constitutes an adhesive resin layer and which carried out the graft copolymerization of the maleic anhydride using the mull CHIMANI hold type inflation method. The lamination of the obtained complex film was LLDPE / adhesive resin

layer / heat-sealing layer = 80 micrometer / 10 micrometers / 20 micrometers, and the total thickness was 100-110 micrometers.

[0115] Normal chain-like low density polyethylene (LLDPE) was given to extrusion, using the usual T Di extruder as a comparative example corresponding to comparative example 9 example 9, and the lamina film of 100-110 micrometers of thickness was obtained.

[0116] Generally the suitable integral multi-pack film was produced as a lamination inner tube as follows using the integral multi-pack film obtained in the example 9, and the LLDPE lamina film obtained by the comparative example 9.

[0117] Through the ethylene ethyl acrylate copolymer (EEA), the film obtained by the example 9 and the comparative example 9 was extruded with the aluminium (aluminum, 9 micrometers), and the lamination was carried out, respectively.

[0118] After extruding and carrying out the lamination of the thin paper (50g/m<sup>2</sup>) to this film through EEA, dry laminate of the film obtained by the example 9 or the comparative example 9 was further carried out to this external surface.

[0119] the complex film for which the lamination of the obtained film used the film of the example 9 -- a heat-sealing (inner layer side) layer / adhesive resin layer -- they are /LLDPE/EEA/aluminum/EEA / thin paper / dry laminate layer / LLDPE / adhesive resin layer / heat-sealing layer (outer layer side). In the complex film using the film of the comparative example 9, they are LLDPE/EEA/aluminum/EEA (inner layer side) / thin paper / dry laminate layer / LLDPE (outer layer side). The total thickness of the integral multi-pack film for lamination inner tubes was 350-380 micrometers.

[0120] The slit of the obtained integral multi-pack film was carried out to 100mm width, it rounded off cylindrical and the ultrasonic seal of the end was carried out. Ultrasonic seals are 500W, seal time 0.5 second, and the pressure of 2kg/cm<sup>2</sup>. It carried out on conditions. The width of a seal part is 10mm. The nozzle was attached to the open end of one of the two of this cylindrical shape inner tube, further, the ultrasonic seal of the open end of another side was carried out like the above, and the lamination inner tube 200mm in length was obtained.

[0121] 300ml of l-menthol was enclosed into this lamination inner tube, and 40 degrees C was neglected under the environment of RH 90% for 500 hours. Then, the exfoliation end was made between EEA/aluminum by the side of a inner layer, and lamination (extrusion lamination) hardness was measured. A result is shown in Table 5.

[0122]

[Table 5]



表 5

	内容物	ラミネート強度 (Kg/15mm)
実施例 9	1-メントール	1. 1 5
比較例 9	1-メントール	0. 0 6
実施例 1 2	p-ジクロロベンゼン	1. 2 0
比較例 1 3	p-ジクロロベンゼン	0. 3 0
実施例 1 7	1-メントール	1. 1 0
比較例 2 1	1-メントール	0. 0 6

Co-extrusion molding of the same resin composition thing as example 10 example 2, nylon 6 (Ny-6), an ethylene-vinylacetate copolymer saponification thing (EVOH), and the ethylene-vinylacetate copolymer that carried out the graft copolymerization of the maleic anhydride as an adhesive resin layer was carried out. The lamination of the obtained complex film was Ny-6/EVOH / adhesive resin layer / heat-sealing layer =60micrometer / 20 micrometers / 10 micrometers / 30 micrometers, and the total thickness was 120 micrometers.

[0123] It replaces with the resin composition thing of comparative example 10 example 2, and is made to be the same as that of an example 10 except using 5mol of vinyl acetate content% of ethylene-vinylacetate copolymer (EVA, 10 2.3g of melt viscosity / minutes), Lamination produced the film Ny-6/EVOH / adhesive resin layer / heat-sealing layer =60micrometer / 20 micrometers / 10 micrometers / 30 micrometers, and whose total thickness are 120 micrometers.

[0124] And a vacuum forming machine (made in new Daigo, Inc.) is used for the film obtained by the example 10 and the comparative example 10, and they are the up heater temperature of 180 degrees C, preheating time 0.5 second, and the \*\*\*\* pressure of 2.5kg/cm<sup>2</sup>. Vacuum pressure sky shaping was carried out on conditions. Metal patterns are 100mm in caliber, and 10mm in depth.

[0125] 50ml of pure water was put into the obtained container with a caliber of 100mm, and a depth of 10mm, and the cover material was heat sealed as follows. It heat sealed using the film which laminated O-Ny (15 micrometers) and the film (20 micrometers) which consists of a resin composition thing produced like the example 4 as a cover material to the container of an example 10. Moreover, it heat sealed using the film which laminated the film (20 micrometers) which consists of O-Ny (15 micrometers) and EVA used by the comparative example 10 as a cover material to the container of a comparative example 10. Heat sealing was performed on

the temperature of 160 degrees C, the pressure of 2kg/cm<sup>2</sup>, and the conditions for time 1 second.

[0126] When 80 degrees C and the boiling treatment for 30 minutes were presented with the container which enclosed pure water, it was opened immediately after that and the organoleptics by ten panelists were done, with the container using the film of the example 10, all the members judged with no odor. On the other hand, with the container using the film of the comparative example 10, six persons judged with there being an olefin smell.

[0127] The same resin composition thing as example 11 example 2, and adhesive resin layer (2) Ethylene-vinylacetate copolymer to constitute and which carried out the graft copolymerization of the maleic anhydride, An ethylene-vinylacetate copolymer saponification thing (EVOH) and adhesive resin layer Co-extrusion molding of the denaturation polypropylene which constitutes (1) and which carried out the graft copolymerization of the maleic anhydride, and the polypropylene (PP) was carried out, and the thick compound sheet with which shaping of a container is presented was produced.

[0128] The lamination of the obtained compound sheet is PP layer / adhesive resin layer (1). /EVOH / adhesive resin layer (2) /heat-sealing layer = it was 500 micrometers / 22 micrometers / 110 micrometers / 22 micrometers / 350 micrometers, and the total thickness was about 1mm.

[0129] It replaces with the resin composition thing of comparative example 11 example 2, and is made to be the same as that of an example 11 except using polypropylene (PP, 174 degrees C of fusing points), Lamination is PP/adhesive resin layer (1). /EVOH / adhesive resin layer (2) /PP = 350 micrometers / 22 micrometers / 110 micrometers / 500 micrometers, and the total thickness produced the film which is about 1mm.

[0130] The thick multilayer sheet obtained by the example 11 and the comparative example 11 was given to vacuum pressure sky plug assist forming using a heater move type vacuum pressure sky plug-assist-forming machine (the Themba Ironworker make, VAS-33P, 10t of mold squeezing pressure power), and the shaping container was produced. The sizes of a metal pattern are 90mm in caliber, 60mm in diameter of bottom, and 67.5mm in depth. The timing chart of shaping was cycle time 0.5 second for plug travel time 3.5 seconds for heater back-time 2 seconds. Shaping was performed in + vacuum the \*\*\*\* pressure of 2.5kg/cm<sup>2</sup> for the tool temperature of 60 degrees C, the plug temperature of 80 degrees C, the heater temperature of 400 degrees C, and preheating time 20 seconds.

[0131] It evaluated about four items of transparency, thickness deviation, surface roughness, and gloss to the obtained mold goods. Transparency was evaluated using the Hayes meter and thickness deviation was performed by measuring the thickness for a drum section. Surface roughness was judged visually and gloss was evaluated using the gloss meter. A result is shown in Table 6.

[0132]

[Table 6]

表 6

	透明性 (ヘイズ)	偏肉 ( $\mu$ m)	表面荒れ (目視)	光沢 (60°)
実施例11	9.0	650	なし	144.0
比較例11	12.0	700	やや荒れている	120.0

The multilayer sheet of the example 11 was able to carry out moldability practically satisfactorily so that more clearly than Table 6.

[0133] In order to examine no odor nature furthermore, 250ml of pure water was enclosed with each mold goods. In mold goods using the multilayer sheet of the example 11 as a cover material, the cover material which produced the cover material produced in said example 10 according to the comparative example 10 with the mold goods using the multilayer sheet of the comparative example 11 was used.

[0134] When the mold goods which enclosed pure water were retorted in temperature [ of 110 degrees C ], and time 20 minutes, it opened immediately after retorting and the organoleptics by ten panelists were done, with the container using the multilayer sheet of the example 11, all the members judged with no odor. On the other hand, with the container using the multilayer sheet of the comparative example 11, eight persons judged with there being an olefin smell.

[0135] The lamination of the same resin composition thing as example 12 example 2 was extruded and carried out on paper (100g/m<sup>2</sup>). Lamination is paper / heat-sealing layer (30 micrometers).

[0136] The dry lamination of the comparative example 12 extension polyethylene terephthalate film (PET, 30 micrometers) was carried out to paper (100g/m<sup>2</sup>).

[0137] By 30-micrometer thickness, comparative example 13 polyethylene (PE) was extruded and laminated on paper (100g/m<sup>2</sup>).

[0138] They are the temperature of 160 degrees C, time 0.5 second, and the pressure of 2kg/cm<sup>2</sup> about the film obtained by the example 12 and comparative examples 12 and 13. The heat-sealing examination was presented on conditions. The measurement result of heat sealing strength is shown in Table 7.

[0139]

[Table 7]

表 7

	内容物	ラミネート強度 (Kg/15mm)
実施例 1 2	—	1. 7 0
比較例 1 2	—	測定不能
比較例 1 3	—	1. 9 0
実施例 1 4	—	1. 8 0
比較例 1 6	—	測定不能
比較例 1 7	—	1. 6 7
実施例 2 2	1-メントール	2. 2 0
比較例 2 6	1-メントール	0. 6 0

Furthermore, the four-quarters heat-sealing bag of the 100mm angle which enclosed p-dichlorobenzene 2g with the inside was produced using the film of an example 12 and a comparative example 13.

[0140] 40 degrees C of obtained heat-sealing bags were neglected under the environment of RH 90% for 500 hours. Then, the exfoliation start end was formed between the paper which constitutes the film of an example 12 and a comparative example 13, and a heat-sealing film layer, and lamination (extrusion lamination) hardness was measured. A result is shown in said table 5.

[0141] It replaces with the resin composition thing of example 13 example 2, and is adhesive resin (2) about polypropylene. It replaces with and is adhesive resin (1). It uses and is made to be the same as that of an example 11, PP layer / adhesive resin layer (1) /EVOH / adhesive resin layer (1) The co-extrusion multilayer three-sort sheet of five layers (about 1mm of the total thickness) which consists of a /PP layer was obtained. The dry lamination of the lamina film obtained in the example 3 is carried out to this multilayer sheet, and lamination is PP layer / adhesive resin layer (1). /EVOH / adhesive resin layer (1) The compound sheet of the /PP layer / heat-sealing layer was obtained.

[0142] The lamination used in the comparative example 14 example 13 is PP layer / adhesive resin layer (1). /EVOH / adhesive resin layer (1) The compound sheet of the /PP layer was used.

[0143] According to the example 11 and the comparative example 11, vacuum pressure sky plug assist forming of the multilayer sheet of an example 13 and a comparative example 14

was carried out. And the cover material which produced the cover material produced in the example 10 by the comparative example 10 to the mold goods using the multilayer sheet of the comparative example 14 was used for the mold goods using the multilayer sheet of the example 13, and the mold goods which enclosed pure water were produced like the example 10. Except boiling in temperature [ of 80 degrees C ], and time 40 minutes, like the example 10, when the no odor nature examination was done, with the container using the multilayer sheet of the example 13, all ten persons judged with no odor. On the other hand, with the container using the multilayer sheet of the comparative example 14, seven persons judged with there being an olefin smell.

[0144] The dry lamination of an example 14 biaxial-stretching polyethylene terephthalate film (PET, 12 micrometers), an elasticity aluminium (aluminum, 9 micrometers), and the lamina film obtained in the example 2 was carried out, and lamination obtained the complex film of PET/aluminum / heat-sealing layer.

[0145] It replaced with the lamina film obtained in the comparative example 15 example 2, and lamination produced the film of PET/aluminum/LDPE like the example 14 except using the film (40 micrometers) obtained by giving low density polyethylene resin (LDPE) to the usual T Di extrusion. This film composition object is used as a retort pouch in many cases.

[0146] The bag which enclosed pure water is produced using the film obtained by the example 14 and the comparative example 15, retorting for temperature [ of 121 degrees C ] and time 40 minutes is presented, and it is made to be the same as that of an example 10 immediately after retorting, When the no odor nature examination was done, with the bag using the film of the example 14, all ten persons judged with no odor. On the other hand, with the bag using the film of the comparative example 15, six persons judged with there being an olefin smell.

[0147] It replaced with the lamina film obtained in the comparative example 16 example 2, and lamination produced the film of PET/aluminum / heat-sealing layer like the example 14 except using the film obtained by the comparative example 6.

[0148] About the film obtained by the example 14 and the comparative example 16, they are the temperature of 170 degrees C, time 0.5 second, and the pressure of 2kg/cm<sup>2</sup>. It heat sealed with the heat-sealing testing machine of the upper surface heating type on conditions. The result of heat sealing strength is shown in Table 7.

[0149] It replaced with the lamina film obtained in the comparative example 17 example 2, and lamination obtained the film of PET/aluminum / heat-sealing layer like the example 14 except using the film obtained by the comparative example 5.

[0150] The film obtained by the example 14 and the comparative example 17 was heat sealed like the comparative example 16. The result of heat sealing strength is shown in Table 7.

[0151] Furthermore, the four-quarters seal bag with which the films of an example 14 and a comparative example 17 were heat sealed like the above, and 250ml of pure water was

enclosed and which are 200mm x 150mm was produced, and it retorted on the temperature of 121 degrees C, and the conditions for time 40 minutes.

[0152] Although change was not accepted at all by retorting, either, with the four-quarters seal bag of the comparative example 17, the four-quarters seal bag of the example 14 changed by retorting, and the modification did not recover it.

[0153] On example 15 biaxial-stretching nylon 6 film (O-Ny, 15 micrometers), 2-3 micrometers of thickness after desiccation was coated with the vinylidene chloride acrylic ester copolymer, and the film (KON) was obtained. To the O-Ny side of this film, dry lamination of the lamina film obtained in the example 2 was carried out, and lamination obtained the complex film of KON / heat-sealing layer to it.

[0154] It replaced with the lamina film obtained in the comparative example 18 example 2, and the film of lamination KON / heat-sealing layer was obtained like the example 15 except using the film (the product made from Toray Industries Synthesis, TOREFANNOT3931, 60 micrometers of thickness) which has heat-sealing nature.

[0155] About each film of an example 15 and a comparative example 18, they are the temperature of 170 degrees C, time 1 second, and the pressure of 1kg/cm<sup>2</sup>. The four-quarters seal bag (150mm x 250mm) which heat sealed on conditions and enclosed 200ml of pure water was created. The width of the heat-sealing part was 10mm. Retorting for temperature [ of 110 degrees C ] and time 20 minutes was presented with the obtained four-quarters heat-sealing bag, and like the example 10 and the comparative example 10, when the no odor nature examination was done, with the bag using the film of the example 15, all ten persons judged with no odor. On the other hand, with the bag using the film of the comparative example 18, six persons judged with there being an olefin smell.

[0156] moreover -- while enclosing 50ml of pure water to 50ml of polished rice (what was washed) and retorting like the above on the temperature of 121 degrees C, and the conditions for time 40 minutes When polished rice was cooked and the organoleptics of the no odor nature by ten panelists were done, with the bag using the film of the example 15, all ten persons judged with no odor. On the other hand, with the bag using the film of the comparative example 18, eight persons judged with there being an olefin smell.

[0157] It is low density polyethylene (LDPE) to one side of the paper (300g/m<sup>2</sup>) of an example 16 continuous-glass-fiber pulp system. It extruded and laminated in 20 micrometers of thickness, the ethylene ethyl acrylate copolymer (EEA) was extruded and laminated in the field of another side at 20 micrometers of thickness, it extruded with the elasticity aluminium (aluminum, 9 micrometers), and the lamination was performed. The dry lamination of the lamina film obtained by this in the example 2 was carried out. Lamination is LDPE / paper / EEA/aluminum / heat-sealing layer.

[0158] It replaced with the lamina film obtained in the comparative example 19 example 2, and

lamination obtained the film of LDPE / paper / EEA/LDPE like the example 16 except using the film (40 micrometers) which consists of low density polyethylene (LDPE).

[0159] Generally the film of such lamination is used as a paper container.

[0160] 100x100mm of bottoms and a 150mm (except for a roof part)-high GERU top paper pattern container were produced using the film obtained by the example 16 and the comparative example 19. The heat-sealing method of an end is turned up by the method generally called the hemming method, and the section of the film composition object was kept from exposing it to a content. Heat-sealing conditions are temperature [ of 190 degrees C ], pressure [ of 2kg/cm<sup>2</sup> ], and time 1.5 seconds. In addition, heat-sealing sides were heat sealed in the example 16, and LDPE sides were heat sealed in the comparative example 19.

[0161] Raw orange juice 250ml was enclosed into the GERU top paper pattern container. The temperature of the raw orange juice at the time of enclosure was about 80 degrees C. And the amount of adsorption to d-limonene of said film was investigated. That is, the GERU top paper pattern container which enclosed raw orange juice was neglected under 50-degree C environment, and two days, seven days, and after passing on the 28th, the amount of adsorption of d-limonene per unit mass of the layer which touches a content among films was measured by the gas chromatograph. A result is shown in Table 8.

[0162]

[Table 8]

表 8

	d-リモネン収着量 (mg/g フィルム)		
	2日後	7日後	14日後
実施例 16	0. 59	1. 14	1. 31
比較例 19	12. 37	30. 52	34. 84

It replaced with the lamina film obtained in the comparative example 20 example 2, and lamination obtained the film of LDPE / paper / EEA / heat-sealing layer like the example 16 except using the film (40 micrometers) produced by the comparative example 8.

[0163] Using the film, the same GERU top paper pattern container as a comparative example 19 was produced, and raw orange juice 250ml was enclosed at about 80 degrees C like the comparative example 19. However, since heat-sealing nature was poor, liquid leakage arose at the time of enclosure of raw orange juice.

[0164] The dry lamination of an example 17 biaxial-stretching polypropylene film (OPP, 20 micrometers) and the film (VM-PET) which carried out the vacuum deposition of the aluminium (aluminum) to 500A in thickness at the biaxial-stretching polyethylene terephthalate film (PET,

12 micrometers) was carried out. The dry lamination of the lamina film obtained in the example 2 was carried out to the obtained dry laminate film, and lamination obtained the complex film of the OPP layer / VM-PET layer / heat-sealing layer.

[0165] Replace with the lamina film obtained in the comparative example 21 example 2, and make it be the same as that of an example 17 except using the heat-sealing film (the product made from Toray Industries Synthesis, TOREFAN T3931, 60 micrometers) which consists of an ethylene alpha olefin copolymer (CPP). Lamination obtained the film of OPP/VM-PET/CPP.

[0166] In addition, the film of such lamination is used as a transparent bag for high temperature high-pressure germicidal treatment in many cases.

[0167] About the film obtained by the example 17 and the comparative example 21, they are the temperature of 170 degrees C, time 1 second, and the pressure of 1kg/cm<sup>2</sup>. The 100x150mm four-quarters heat-sealing bag which heat sealed on conditions, respectively and enclosed 50ml of l-menthol was produced.

[0168] The temperature of 40 degrees C and 90% of humidity neglected the obtained four-quarters heat-sealing bag under the environment of RH like the example 9 and the comparative example 9 for 250 hours, the exfoliation start end was formed between the VM-PET layer and the heat-sealing layer after that, and laminate strength was measured. A result is shown in Table 5.

[0169] Example 18 biaxial-stretching nylon 6 film (O-Ny, 18 micrometers) was coated with the vinylidene chloride acrylic ester copolymer at 2-3 micrometers of thickness, and the coating film (KON) was obtained. One side of KON was extruded and coated with low density polyethylene (LDPE) at 40 micrometers of thickness, and 100 micrometers was extruded and coated with low density polyethylene (LDPE) in the field of another side. The dry lamination of the lamina film of 60 micrometers of thickness beforehand produced to the LDPE (100 micrometers) side of the obtained laminated film using the same resin composition thing as an example 2 was carried out, and lamination obtained the complex film of LDPE(40 micrometers)/KON/LDPE (100 micrometers) / heat-sealing layer.

[0170] It replaces with the lamina film of 60 micrometers of thickness used in the comparative example 22 example 18, and is made to be the same as that of an example 18 except using the film (60 micrometers) which consists of an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA), Lamination obtained the film of LDPE(40 micrometers)/KON/LDPE(100 micrometers)/EVA.

[0171] In addition, the film of such lamination is used as a transparent high temperature high-pressure germicidal treatment bag in many cases.

[0172] The four-quarters heat-sealing bag was created for each film of an example 18 and a comparative example 22 on the same conditions as a comparative example 18, and 200ml of pure water was filled up with the fill temperature of 80 degrees C, and was enclosed. After neglecting a bag under temperature [ of 40 degrees C ], and humidity 90RH% of environment



for 250 hours, when no odor nature by ten persons' panelist was examined like the example 10 and the comparative example 10, with the bag using the film of the example 18, all ten persons judged with no odor. On the other hand, with the bag using the film of the comparative example 22, seven persons judged with there being an olefin smell.

[0173] The dry lamination of the lamina film of 20 micrometers of thickness produced like example 19 example 2 was carried out to \*\*\*\*\* (20g/m<sup>2</sup>). Lamination is \*\*\*\*\* / heat-sealing layer.

[0174] The dry lamination of the comparative example 23 low-density-polyethylene (LDPE) film (20 micrometers) was carried out to \*\*\*\*\* (20g/m<sup>2</sup>). In addition, the film of such lamination is used for the package of Japanese sweets etc.

[0175] They are the temperature of 160 degrees C, time 1 second, and the pressure of 1kg/cm<sup>2</sup> about the film obtained by the example 19 and the comparative example 23. It heat sealed and the four-quarters heat-sealing bag of the 50x50mm angle was produced. 100mg of lemon perfume was enclosed into the four-quarters heat-sealing bag. The temperature of 40 degrees C and 90% of humidity neglected this four-quarters heat-sealing bag under the environment of RH, and time until a scent leaks was measured. A result is shown in Table 9.

[0176]

[Table 9]

表 9

	内容物	香りが洩れる迄の時間 (h r)
実施例 19	レモン香料	500
比較例 23	レモン香料	2
実施例 20	イカ塩辛	500以上
比較例 24	イカ塩辛	200
実施例 20	1-メントール	2500以上
比較例 24	1-メントール	1100
実施例 21	抹茶	1500以上
比較例 25	抹茶	500
実施例 23	1-メントール	600以上
比較例 27	1-メントール	72

Cellophane which coated the example 20 vinylidene-chloride system copolymer (PVDC) (KT,

26 micrometers), The dry lamination of biaxial-stretching nylon 6 film (O-Ny, 15 micrometers) and the lamina film 40micrometer obtained in the example 2 was carried out, and lamination obtained the complex film of KT/O-Ny / heat-sealing layer.

[0177] It replaced with the lamina film obtained in the comparative example 24 example 2, and lamination obtained the film of KT/O-Ny/LDPE like the example 20 except using the film (40 micrometers) which consists of low density polyethylene (LDPE).

[0178] In addition, before laminating, Sklar Eve was put into the PVDC layer of KT, and the defect was made to generate in an example 20 and a comparative example 24.

[0179] The film of such lamination is used for the package of high-class bean paste etc.

[0180] They are the temperature of 160 degrees C, time 1 second, and the pressure of 1kg/cm<sup>2</sup> about the film obtained by the example 20 and the comparative example 24. It heat sealed and the four-quarters heat-sealing bag of the 150x150mm angle was produced. Into the four-quarters heat-sealing bag, \*\*\*\* picked fish guts and l-menthol were enclosed. The temperature of 40 degrees C and 90% of humidity neglected this four-quarters heat-sealing bag under the environment of RH, and time until a scent leaks was measured. A result is described in Table 9.

[0181] Moreover, it is ASTM about the oxygen transmittance of the film of an example 20 and a comparative example 24. It measured based on D-1434-58. A result is described in Table 10.

[0182]

[Table 10]

表 10

	酸素ガス透過率 (cc/日・m <sup>2</sup> )
実施例 20	4
比較例 24	12

The film of the example 20 excels the film of the comparative example 24 in oxygen barrier property so that clearly from Table 10. It is effective to this to a high-class bean paste use etc. Moreover, also when the film of an example 20 is used and a crack is attached to the PVDC side of KT, high barrier property can be secured.

[0183] One side of the paper (300g/m<sup>2</sup>) of an example 21 continuous-glass-fiber pulp system was extruded and coated with the ethylene ethyl acrylate copolymer (EEA) at 15 micrometers of thickness, and the elasticity aluminium (aluminum, 9 micrometers) and the dry lamination were performed. Subsequently, the dry lamination of the lamina film obtained in the example 3 was carried out to the obtained laminate film, and lamination obtained the complex film of

paper / EEA/aluminum / heat-sealing layer.

[0184] It replaced with the lamina film obtained in the comparative example 25 example 3, and lamination obtained the complex film of paper / EEA/aluminum / heat-sealing layer like the example 21 except using the film (40 micrometers) which consists of low density polyethylene (LDPE).

[0185] In addition, generally the film of such lamination is used for the package of sweet bean paste etc.

[0186] The slit of the film obtained by the example 21 and the comparative example 25 is carried out to 120mm in width, and they are the temperature of 190 degrees C, time 1 second, and the pressure of 1kg/cm<sup>2</sup>. Gazette bag manufacture was heat sealed and carried out, and the inner tube was produced. This inner tube was filled up with the sweet bean paste of a heating flow state. Work was done favorably and there was no problem in particular.

[0187] Moreover, they are the temperature of 190 degrees C, time 1 second, and the pressure of 1kg/cm<sup>2</sup> about the film of an example 21 and a comparative example 25. It heat sealed and the four-quarters heat-sealing bag of the 150x150mm angle was produced. In addition, about 150 pinholes each were intentionally opened in the elasticity aluminium which constitutes the film of an example 21 and a comparative example 25. 50g of powdered-green-tea powder was enclosed into the four-quarters heat-sealing bag, the temperature of 40 degrees C and 90% of humidity neglected it under the environment of RH, and time until a scent leaks was measured. A result is shown in said table 9.

[0188] If the film of an example 21 is used so that more clearly than Table 9, even if the pinhole has produced in aluminum thin film, a scent will not disperse.

[0189] While carrying out the dry lamination of the lamina film obtained in the example 1 to one side of the film (KON) which coated example 22 biaxial-stretching nylon 6 film (O-Ny, 18 micrometers) with the vinylidene chloride vinyl acetate copolymer at 2-3 micrometers of thickness The dry lamination of the lamina film obtained in the example 2 in the field of another side was carried out. The lamination of the obtained complex film is a heat-sealing layer (1). /KON / heat-sealing layer (2) It is. In addition, the lamina film obtained in the example 1 is a heat-sealing layer (1). The lamina film which constituted and was obtained in the example 2 is a heat-sealing layer (2). It constitutes.

[0190] Replace with the lamina film obtained in the comparative example 26 example 1, and the film (40 micrometers) which consists of low density polyethylene (LDPE) is used. Replace with the lamina film obtained in the example 2, and make it be the same as that of an example 22 except using the film (40 micrometers) which consists of an ethylene-vinylacetate copolymer (EVA). Lamination is a heat-sealing layer (1). /KON / heat-sealing layer (2) The complex film was obtained.

[0191] In addition, the film of such lamination is used as a stick package of a transparent liquid

in many cases. The heat-sealing methods are tensions, such as what is called \*\* that heat seals an inside-and-outside side.

[0192] The slit of the film of an example 22 and a comparative example 26 was carried out to 30mm in width, it rounded off to tube shape, and the end was heat sealed. Any film is a heat-sealing layer (2) in that case. It was processed so that it might be located in the inside of an inner tube. Heating of heat sealing is only from an outside and heat-sealing conditions are the temperature of 160 degrees C, time 0.5 second, and the pressure of 2kg/cm<sup>2</sup>. It is. The width of the heat-sealing part was 5mm, and the sizes of the stick were 12mm x 100mm.

[0193] When the obtained inner tube was filled up with the liquid with the filling machine, in the film of the comparative example 26, it moved in a zigzag direction with the line with the filling machine, but it has been smoothly filled up with the film of the example 22, without moving in a zigzag direction. As this Reason, the direction of the film of an example 22 is presumed to be because for rigidity to be higher than the film of a comparative example 26. The value of a modulus of elasticity in tension used as a rigid standard is shown in Table 11. In addition, an elastic modulus is JIS. It measured according to Z1707.

[0194]

[Table 11]

表 11

	弾 性 率 (Kgf / cm <sup>2</sup> )
実施例 22	4 9 9 7
比較例 26	2 3 3 5

Furthermore, as a content, 50ml of l-menthol was enclosed, and after the temperature of 40 degrees C and 50% of humidity neglecting it under RH like the example 9 and the comparative example 9 for 500 hours, when heat sealing strength was measured, the result shown in Table 7 was obtained.

[0195] Co-extrusion molding of the same resin composition thing as example 23 example 2, high impact polystyrene (HIPS), and the ethylene-vinyl acetate copolymer resin that constitutes an adhesive resin layer and that carried out the graft copolymerization of the maleic anhydride was carried out. The lamination of the obtained complex film was a HIPS layer / adhesive resin layer / heat-sealing layer =200micrometer / 20 micrometers / 180 micrometers, and the total thickness was 400 micrometers.

[0196] It replaced with the same resin composition thing as comparative example 27 example 2, and lamination obtained the complex film (a HIPS layer / adhesive resin layer / LDPE layer

=200micrometer / 20 micrometers / 180 micrometers) like the example 23 except using low density polyethylene (LDPE).

[0197] The complex film obtained by the example 23 and the comparative example 27 was given to vacuum pressure sky plug assist forming like the example 11 and the comparative example 11, and the container was produced.

[0198] In addition, such a container is used suitably for the fresh milk for coffee, a jelly, etc.

[0199] When the thickness deviation of an obtained vacuum pressure sky plug-assist-forming article was evaluated like the example 11 and the comparative example 11, it was 250-260 micrometers. Even if it used the film of the example 23, moldability did not change compared with the film of an example 11.

[0200] Furthermore, using the cover material produced by the example 10 and the comparative example 10, 50ml of l-menthol was enclosed with a vacuum pressure sky plug-assist-forming article, the temperature of 40 degrees C and 50% of humidity neglected it under the environment of RH like the example 10 and the comparative example 10, and time until l-menthol leaks was measured. A result is shown in Table 9.

[0201] The complex film which uses the same resin composition thing as example 24 example 1 as a heat-sealing layer, and makes polybutylene terephthalate (PBT) a base material layer (heat-resistant-resin layer) was produced as follows. That is, the two-sort two-layer co-extrusion complex film was respectively produced for the same resin composition thing as the example 1 which contains silica impalpable powder with a mean particle diameter of 5-10 micrometers 0.3weight %, and PBT by the multi-manifold die using another extruder. the lamination of the obtained complex film -- a PBT layer / heat-sealing layer = -- it was about 30 micrometers / about 40 micrometers, and the total thickness was 80-70 micrometers.

[0202] In addition, in this example, the adhesive resin on which a PBT layer and a heat-sealing layer are pasted up was not needed in particular.

[0203] It replaced with the resin composition thing used in the 25 to example 30 example 24, and the complex film was produced like the example 24 except using the following resin composition thing which contains silica impalpable powder with a mean particle diameter of 5-10 micrometers 0.3weight %.

[0204] example 25: -- resin composition thing example 26: of an example 2 -- resin composition thing example 27: of an example 3 -- resin composition thing example 28: of an example 4 -- resin composition thing example 29: of an example 5 -- resin composition thing example 30: of an example 6 -- the resin composition thing of an example 7 -- [ each complex film of these / lamination ] A PBT layer / heat-sealing layer = they are about 30 micrometers / about 40 micrometers. The total thickness is 80-70 micrometers. In addition, the adhesive resin in particular on which a PBT layer and a heat-sealing layer are pasted up also in these examples was not required.

[0205] While heat sealing the heat-sealing sides of the complex film obtained in the examples 24-30 on the same heat-sealing conditions as examples 1-7 and measuring heat sealing strength, the degree of breaking extension was measured. A result is shown in Table 12.

[0206]

[Table 12]

表 12

	ヒートシール強度 (Kg/15mm)				破断伸度 (%)	
	140℃	160℃	180℃	200℃	MD	TD
実施例24	0	0.2	1.4	2.8	410	400
実施例25	1.2	2.6	3.2	3.3	380	360
実施例26	1.0	2.2	2.8	3.0	390	370
実施例27	0	0.8	1.9	2.9	400	390
実施例28	1.2	2.7	3.3	3.5	390	380
実施例29	0.3	1.0	1.2	1.5	300	280
実施例30	1.2	1.4	1.6	1.8	350	330

Even if heat sealing strength is not only large, but stretching treatment of the complex film of examples 24-30 is not carried out, its degree of breaking extension is large so that clearly from Table 12. Moreover, the degree of breaking extension is larger than the lamina film of examples 1-7 so that clearly from contrast with Tables 3 and 4.

[0207] Among the complex films obtained in the 31 to example 37 example 25, to the field of the PBT layer, the dry lamination of the following film was carried out, respectively, and the complex film was obtained to it.

[0208] Example 31: Uniaxial-stretching polypropylene film (OPP, 20 micrometers)

Example 32: Biaxial-stretching polypropylene film (OPP, 20 micrometers)

Example 33: The film (KOP) with which 2-3 micrometers of thickness after drying a vinylidene chloride system copolymer on a biaxial-stretching OPP film was coated

Example 34: Biaxial-stretching polyethylene terephthalate film (PET, 12 micrometers)

Example 35: The film (K-PET) with which 2-3 micrometers of thickness after drying a vinylidene chloride system copolymer on a biaxial-stretching PET film was coated

Example 36: Biaxial-stretching nylon 6 film (O-Ny, 15 micrometers)

Example 37: The film (KON) with which 2-3 micrometers of thickness after drying a vinylidene chloride system copolymer on a biaxial-stretching O-Ny film was coated

Heat sealing strength and the degree of breaking extension were measured like the above for

the heat-sealing sides of the complex film obtained in the examples 31-37. A result is shown in Table 13.

[0209]

[Table 13]

表 13

	ヒートシール強度 (Kg/15mm)				破断伸度 (%)	
	140℃	160℃	180℃	200℃	MD	TD
実施例31	0.8	2.0	2.8	3.0	480	600
実施例32	0.8	2.1	2.7	3.0	450	480
実施例33	0.9	2.2	2.6	3.1	460	480
実施例34	1.2	2.6	3.2	3.3	380	360
実施例35	1.2	2.5	3.3	3.4	380	370
実施例36	1.7	3.2	3.8	4.0	450	430
実施例37	1.8	3.1	3.7	4.0	460	440

The complex film of examples 31-37 has heat sealing strength and the large degree of breaking extension so that clearly from Table 13.

[0210] The resin composition thing used in the 38 to example 40 example 2, and polybutylene terephthalate (PBT), Co-extrusion shaping was presented with the ethylene-vinylacetate copolymer which constitutes an adhesive resin layer and which carried out the graft copolymerization of the maleic anhydride, and the following polymer, and lamination obtained the complex film of polymer layer / adhesion resin layer / PBT layer / heat-sealing layer =40/10/20/20.

[0211] Example 38: Polypropylene (PP)

Example 39: Polyethylene terephthalate (PET)

Example 40: Nylon 6 (Ny-6)

Heat sealing strength and the degree of breaking extension were measured like the above for the heat-sealing sides of the complex film obtained in the examples 38-40. A result is shown in Table 14.

[0212]

[Table 14]

表 14

	ヒートシール強度 (Kg/15mm)				破断伸度 (%)	
	140℃	160℃	180℃	200℃	MD	TD
実施例38	1. 0	2. 0	2. 8	2. 9	600	590
実施例39	1. 1	2. 2	2. 9	3. 0	430	410
実施例40	1. 5	2. 8	3. 5	3. 7	480	460

Even if heat sealing strength is not only large, but stretching treatment of the complex film of examples 38-40 is not carried out, its degree of breaking extension is large so that clearly from Table 14.

[0213] The polycarbonate [Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make from which it replaces with the polycarbonate used in the 41 to example 43 example 2, and molecular weight differs, S-1000; Molecular weight 10000] (example 41), polycarbonate [Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make, E-2000; except using molecular weight 20000] (example 42) and polycarbonate [Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make and S-3000; molecular weight 30000] (example 43), prepare the mixture of the same plastic rate as an example 2, and make it be the same as that of an example 2. The 40-micrometer-thick lamina film was obtained.

[0214] Each obtained film showed the same heat sealing strength as the lamina film obtained in the example 2, the degree of milkiness, and the degree of breaking extension.

---

[Translation done.]